

THESE

Présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT

de l'Université Paul Sabatier de Toulouse

et

de l'Université d'Essen

Specialité : Hétérochimie moléculaire et supramoléculaire

et

Chimie inorganique

« Etudes des interactions entre des nanoparticules d'or et des monocouches de dendrimères à terminaisons thiols »

Par

Eva Emmrich

Soutenue le 5 février 2004 devant la commission d'examen:

M. M. P. Rademacher	Professeur à l'Université d'Essen	
J.-P. Majoral	Directeur de Recherche, CNRS, LCC, Toulouse (F)	Rapporteur (Essen)
G. Schmid	Professeur à l'Université d'Essen (D)	Rapporteur (Essen)
M. Mayor	Maître de conférences, Karlsruhe (D)	Rapporteur (Toulouse)
G. Decher	Professeur à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (F)	Rapporteur (Toulouse)
J.-J. Bonnet	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse (F)	

*Recherches effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse et à
l'Institut de Chimie inorganique, Essen*

**Zur Wechselwirkung dendritischer, Thiol-funktionalisierter
Monolagen mit Goldnanopartikeln**

**Etudes des interactions entre des nanoparticules d'or et des
monocouches de dendrimères à terminaisons thiols**

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen
und
der Universität Paul Sabatier Toulouse

von

Eva Emmrich
aus Essen

Essen 2004

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Rademacher

Gutachter (Verfahren Essen):

1. Prof. Dr. G. Schmid

2. Dr. J.-P. Majoral

Gutachter (Verfahren Toulouse):

3. Prof. Dr. G. Decher

4. PD Dr. M. Mayor

5. Prof. Dr. J.-J. Bonnet

Tag der mündlichen Prüfung

5. Februar 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Oktober 2000 bis Juni 2003
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. G. Schmid (Essen)
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen
und
Herrn Dr. J.-P. Majoral (Toulouse)
am « Hétérochimie moléculaire et supramoléculaire » des CNRS,
Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse, angefertigt.

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. G. Schmid bedanke ich mich herzlich für die interessante Aufgabenstellung und dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese im Rahmen einer deutsch-französischen Kooperationsarbeit anzufertigen. Weiterhin bedanke ich mich für die damit verbundene großzügige Förderung, seine stete fachliche Unterstützung und ganz besonders für das meiner Person entgegenbetrachtete Vertrauen.

Herrn Dr. J.-P. Majoral (Directeur de recherche) danke ich ebenfalls für die Ermöglichung einer deutsch-französischen Kooperation, die hieraus resultierende Unterstützung und vor allem die freundliche Betreuung in Toulouse. Des weiteren bedanke ich mich für seine stete Zugänglichkeit und die Koreferenz der vorliegenden Arbeit.

Frau Dr. A.-M. Caminade (Directeur de recherche) möchte ich mich für die zahlreichen anregenden fachlichen Diskussionen und das vermittelte Wissen bedanken.

Herrn PD Dr. M. Mayor danke ich für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit und die Übernahme des Koreferates.

Herrn Prof. Dr. G. Decher gilt mein Dank für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit und die Übernahme des Koreferates.

Herrn Prof. Dr. J.-J. Bonnet danke für die Beurteilung der vorliegenden Arbeit und für die freundliche Aufnahme im Laboratoire de Chimie de Coordination in Toulouse.

Mein intensiver Dank gilt meinem Freund Jan, der mich besonders in der Endphase dieser Arbeit mit nicht ermüdender Unterstützung ermutigt und aufgebaut hat.

Herrn Dr. H.-G. Boyen gilt mein Dank für die intensiven XPS-Messungen, die erheblich zu den Erkenntnissen in dieser Arbeit beigetragen haben und den gemeinsam geführten Diskussionen.

Mein Dank gilt besonders Herrn Dipl.-Chem. S. Neumeier für die Untersuchung zahlreicher AFM-Proben, sowie für ausführliche gemeinsame Diskussionen, die Korrektur des vorliegenden Manuskripts und für seine freundschaftliche Unterstützung.

Dank gilt Herrn Dr.-Ing. S. Franzka für die Untersuchung einer Vielzahl von AFM-Proben und REM-Proben. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn A. Turkowski für die Messung von REM-Proben.

Für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr. W- Meyer-Zaika.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meinen französischen Freunden der Arbeitsgruppe Majoral des Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse bedanken, die mich die gesamte Zeit über unterstützt haben.

Danken möchte ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen, besonders jedoch Frau U. Giebel und Herrn Dipl.-Chem. K. Pollmeier, die das Gelingen dieser Arbeit mit unterstützt haben.

Ich danke ganz besonders herzlich meiner Familie und meinen Freunden, die mir die gesamte Zeit über, auch in besonders schweren Zeiten, zur Seite gestanden haben.

*Ich widme diese Arbeit
in Liebe meinen Eltern.*

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2 GRUNDLAGEN	5
2.1 Dendrimere	5
2.1.1 Allgemeines: Historie, Definition	5
2.1.2 Synthesestrategien	11
2.1.2.1 Supramolekulare Wechselwirkungen	15
2.1.3 Phosphorhaltige Dendrimere	17
2.1.4 Anwendungen	21
2.1.4.1 Medizinischer Bereich	21
2.1.4.2 Oberflächenbeschichtungen	22
2.2 Metallcluster	25
2.2.1 Allgemeines – Synthese	25
2.2.2 Elektronische Eigenschaften und Charakterisierung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$	27
2.2.3 2D-Cluster-Anordnungen auf festen Substraten	33
3 Beschreibung der Ergebnisse: Präparation von Dendrimer-Cluster-Schicht-Systemen an Oberflächen	40
3.1 Zwei-Phasen-System	40
3.2 Langmuir-Blodgett-Technik	43
3.2.1 Allgemeine Überlegungen zur Präparation und Charakterisierung von Dendrimer-Filmen auf festen Substraten	43
3.2.2 Präparation von Dendrimer-Monolagen	46
3.3 Absenk-Technik (Surface Lowering Technik)	49
3.3.1 Präparation von Dendrimer-Monolagen	49
3.3.2 Ablegen von Au_{55} -Cluster-Monolagen auf Dendrimer-Schichten	51
3.3.2.1 Absenken einer Cluster-Monolage auf einen zuvor präparierten Dendrimer-Film	51
3.3.2.2 Aufbringen einer Clusterlage auf einen nicht-abgesenkten Dendrimer-Film	52
3.3.2.3 Aufbringen von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clusterlagen unter Wasserabschluss	52
<i>Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Mikrokristallite</i>	54
3.4 Spin-Coating	67
3.4.1 Allgemeine Grundlagen des Spin-Coating	67
3.4.2 Präparation von Dendrimer-Monolagen	69
3.4.3 Aufbringen von Au_{55} -Clustern auf Dendrimer-Monolagen	71
3.4.3.1 Aufbringen von Au_{55} -Clustern durch Auftropfen	71
3.4.3.2 Aufbringen von Au_{55} -Clustern durch einen „Self-Assembly“-Prozess unter Inertgas-Atmosphäre	74

3.5 Versuche zur Herstellung eines wasserlöslichen Dendrimer-Cluster-Systems	77
3.5.1 Synthese von G _C 4-NHEt ₂ Cl	78
3.5.1.1 Spektroskopische Charakterisierung von G _C 4-NHEt ₂ Cl	78
3.5.2 Synthese von G _C 4-NEt ₂	80
3.5.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von G _C 4-NEt ₂	81
3.5.3 Umsetzung von G _C 4-NEt ₂ mit [Au ₅₅ (PPh ₂ (C ₆ H ₄ SO ₃ H)) ₁₂ Cl ₆	81
4 Experimenteller Teil	82
4.1 Bemerkungen zur Arbeitstechnik	82
4.2 Cluster	82
4.3 Dendrimer-Synthesen	82
4.3.1 Allgemeiner Gerüstaufbau, Erläuterung der Nomenklatur und Charakterisierung durch ³¹ P-NMR-Spektroskopie	82
4.3.1.1 Darstellung von Hexaphenoxycyclotriphosphazen (G _C '0)	88
4.3.1.2 Darstellung von G _C 1	89
A. Synthese des Reagenzes Dichloro(1-methylhydrazino)thio-phosphan H ₂ NN(Me)P(S)Cl ₂	89
B. Synthese des Dendrimers G _C 1	90
4.3.1.3 Synthese von G _C '1	91
4.3.2 Einbringen funktioneller Gruppen	92
4.3.2.1 Darstellung von G _C 4-MMH	92
A. Reinigung des Eduktes	93
B. Synthese des Dendrimers G _C 4-MMH	93
4.3.2.2 Darstellung von G _C 4-SH	94
4.3.2.3 Darstellung von G _C 4-NHEt ₂ Cl	96
4.3.2.4 Darstellung der freien Base G _C 4-NEt ₂	97
4.4 Präparation von Dendrimer-Cluster-Schicht-Systemen an Oberflächen	98
4.4.1 Phasengrenzflächen-Technik	98
4.4.1.1 Allgemeine Versuchsbeschreibung	98
4.4.2 Langmuir-Blodgett-Technik	100
4.4.2.1 Allgemeine Versuchsbeschreibung	100
4.4.2.2 Präparation von Dendrimerfilmen auf Substraten	101
4.4.2.3 Aufbringen von Goldclustern auf zuvor präparierten Dendrimer-Schichten	102
4.4.3 Absenk-Technik (Surface Lowering Technik)	103
4.4.3.1 Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Präparation von Dendrimer-Filmen auf Substraten	103
4.4.3.2 Aufbringen von Goldclustern auf zuvor präparierten Dendrimer-Schichten durch Auftropfen	104

4.4.3.3 Ablegen von Goldclustern auf Substraten unter Wasserabschluss – Synthese von Mikrokristalliten	106
4.4.4 Spin-Coating	107
4.4.4.1 Versuchsbeschreibung zur Präparation von Dendrimer-Filmen auf Substraten	107
4.4.4.2 Versuchsbeschreibungen zur Präparation von Cluster-Filmen auf durch Spin-Coating präparierten Dendrimer-Monolagen durch Auftropfen von Cluster-Lösungen	107
4.4.4.3 Versuchsbeschreibungen zur Präparation von Cluster-Filmen auf durch Spin-Coating präparierten Dendrimer-Monolagen durch Self-Assembly unter Inertgas-Atmosphäre	108
4.5 Versuchsbeschreibungen zur Herstellung wasserlöslicher Dendrimer-Cluster-Systeme	108
<u>5 Zusammenfassung</u>	<u>111</u>
<u>5 Résumé</u>	<u>114</u>
<u>6 Anhang</u>	<u>118</u>
6.1 Chemikalienliste	118
6.2 Verwendete Substrate	119
6.3 Geräteliste	120
<u>7 Abkürzungsverzeichnis</u>	<u>121</u>

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Schon seit mehr als 20 Jahren steht der Übergangsmetallcluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ^[1] im Interesse wissenschaftlicher Untersuchungen. Dieser Cluster zeigt, aufgrund seiner Größe im Übergangsbereich zwischen Bulkzustand und kleinsten Molekülen, charakteristische Größenquantisierungseffekte (**Quantum-Size-Effekt**, QSE)^[2-6]. Einer der herausragendsten Effekte ist das **Single-Electron-Tunneling** (SET) zwischen einzelnen Clustern, das bei diesem Cluster bei Raumtemperatur stattfindet^[5]. Da diese Effekte generell von der Natur der umgebenden Liganden mitbestimmt werden, war man seit der Herstellung der ersten ligandfreien Au_{13} -Cluster (Au_{13})_∞ im Jahre 1986 bestrebt^[7], den mit seinen hervorragenden elektronischen Eigenschaften ausgestatteten Au_{55} -Cluster ebenfalls ligandfrei darzustellen, um weitere Erkenntnisse zu gewinnen.

R. Pugin gelang im Jahre 2000 erstmals die Bildung ligandfreier Au_{55} -Überstrukturen in einer Dendrimermatrix^[8]. Aus der Reaktion von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ mit Thiol-funktionalisierten Dendrimeren vierter Generation ($\text{G}_4\text{-SH}$) (Abb. 1-1) im Verhältnis 1:3 konnten kuboktaedrische Mikrokristallite (Abb. 1-2) der Zusammensetzung (Au_{55})_∞ isoliert werden.

Der Dendrimer fungiert nicht nur als Matrixmaterial zur Stabilisierung nackter Cluster für ideales Kristallwachstum, sondern ist massgeblich für die Entfernung der Ligandhülle, bestehend aus Triphenylphosphan und Chlor, verantwortlich.

Es bestand nun zum ersten Mal die Möglichkeit, die Eigenschaften ausschließlich des Clusterkerns ohne den Einfluss der Liganden untersuchen zu können.

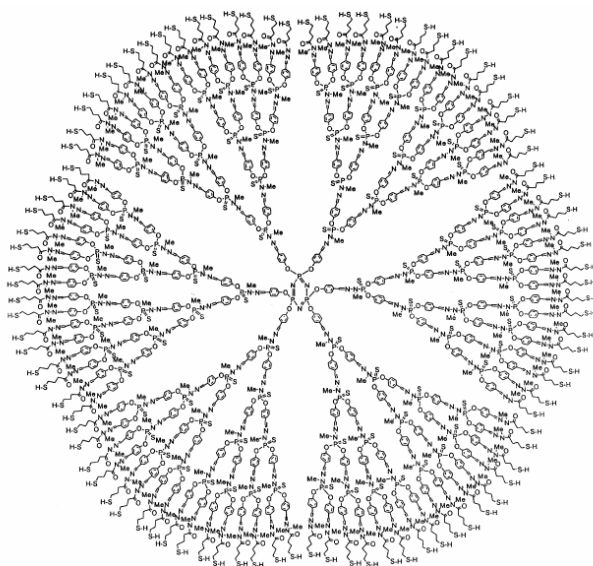


Abb. 1-1: Dendrimer der vierten Generation ($\text{G}_4\text{-SH}$)

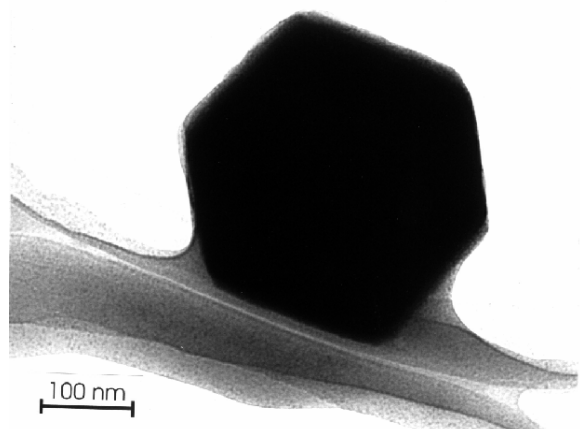


Abb. 1-2: Mikrokristallit (Au_{55})_∞ (TEM)

Ein möglicher Bildungsmechanismus (Abb. 1-3) für diese Kristallite schlägt vereinfacht vor, dass sich die Cluster über die Dendrimer-Oberfläche bewegen und dabei ihre Ligandhülle abstreifen. Treffen zwei ligandfreie Cluster innerhalb der Dendrimermatrix aufeinander, können diese energetisch bevorzugte Metall-Metall-Bindungen eingehen, die im Verlauf der Reaktion zu immer größeren Partikeln bis hin zur Ausbildung der Mikrokristallite führen.

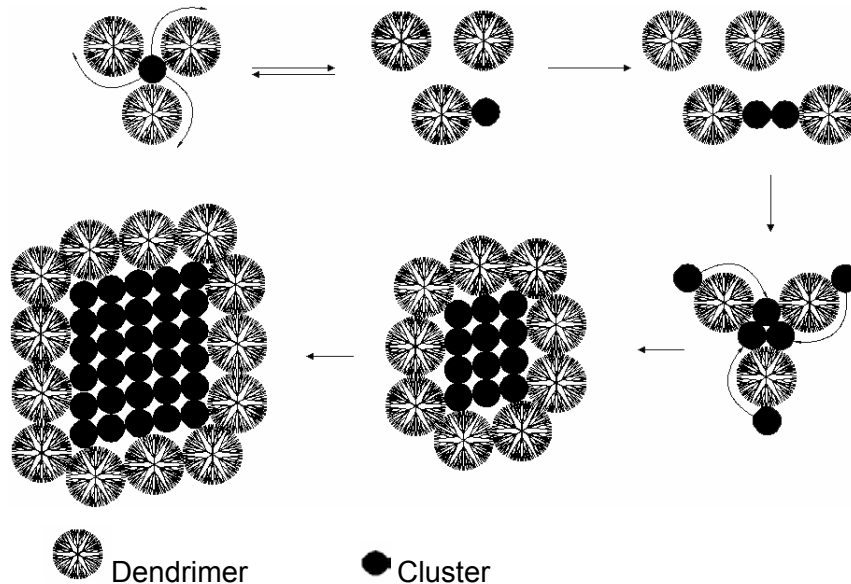


Abb. 1-3: Postulierter Bildungsmechanismus

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit sieht die Übertragung des vorgestellten dreidimensionalen Dendrimer-Cluster-Systems in eine zweidimensionale Umgebung vor (Abb. 1-4).

- a) Dazu soll als erstes der Dendrimer in Form einer Monolage auf einem geeigneten Substrat durch einen „Self-Assembly“-Prozess (SAP) abgelegt werden.
- b) Im nächsten Schritt soll, auf diese so entstandene, mit Thiolen modifizierte Dendrimer-Oberfläche, durch einen weiteren SAP eine möglichst geschlossene Schicht aus Au_{55} -Clustern erzeugt werden.
- c und d) Schließlich soll das Verhalten der Cluster gegenüber der unterliegenden Dendrimer-Schicht und auch untereinander studiert werden, wobei mehrere mögliche Anordnungen der Cluster auf der Dendrimer-Lage vorstellbar sind. Im Vordergrund steht dabei die Frage, ob der vorgeschlagene Bildungsmechanismus in einer zweidimensionalen Umgebung ausser Kraft gesetzt wird, bestätigt werden kann oder es sogar zu völlig anderen Beobachtungen kommt. Die Untersuchung der zu präparierenden Proben soll überwiegend mittels der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erfolgen.

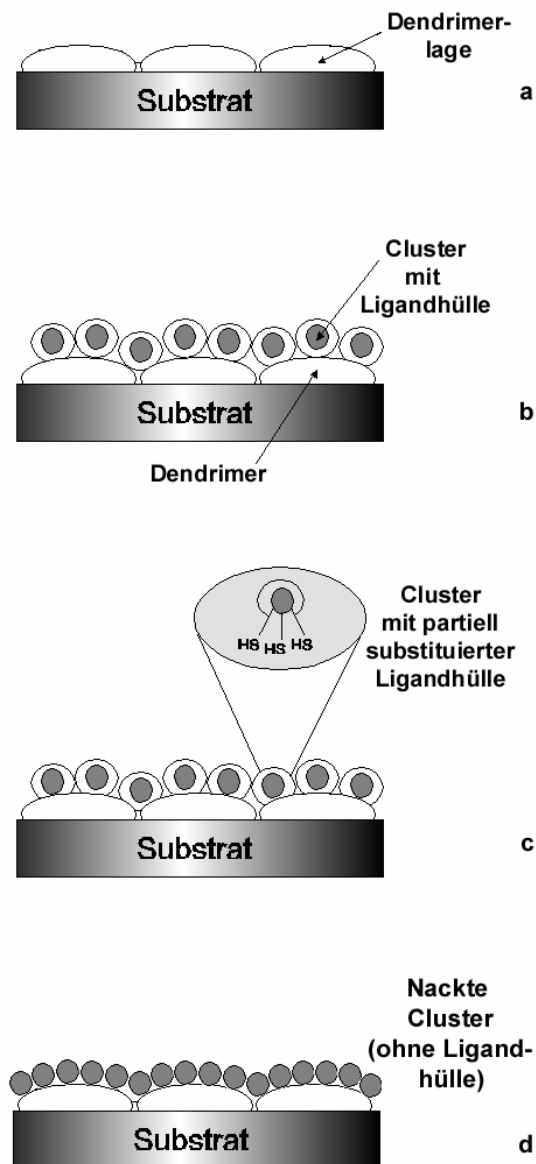


Abb. 1-4: Ablage einer Dendrimer-Monolage auf einem Substrat

Des weiteren soll, in Anlehnung an die Arbeit von *N. Beyer*^[9] über die Entstehung zweidimensionaler Clustermonolagen mit Hilfe wasserlöslicher Hilfsstoffe versucht werden, ein dreidimensionales wasserlösliches Dendrimer-Cluster-System aufzubauen. Geplant ist, Amin-funktionalisierte Dendrimere mit Säure-funktionalisierten Clustern reagieren zu lassen, um über Säure-Base-Wechselwirkungen neuartige Dendrimer-Cluster-Assoziate zu generieren.

- [1] G. Schmid, R. Boese, R. Pfeil, F. Bandermann, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3634.
- [2] G. Schmid, G. Schön, U. Simon, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 2, 264.
- [3] B. Smith, J. Zhang, U. Giebel, G. Schmid, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 270, 139.
- [4] L.F. Chi, M. Hartig, T. Drechsler, T. Schwaak, C. Seidel, H. Fuchs, G. Schmid, *Appl. Phys. A*, **1998**, A66, 187.
- [5] G. Schmid, L. F. Chi, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 515.
- [6] G. Schmid, U. Simon, *Colloid Polymer Sci.* **1995**, 273, 202.
- [7] G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 726.
- [8] G. Schmid, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, C.-O. Turrin, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 9.
- [9] Dissertation N. Beyer, Universität-GH Essen, **2000**.

2 Grundlagen

2.1 Dendrimere

2.1.1 Allgemeines: Historie, Definition

Seit der ersten Synthese eines Dendrimers vor rund 20 Jahren^[1] ist die Zahl der jährlich erscheinenden Publikationen auf dem Gebiet der Dendrimerchemie stetig angestiegen^[2]. Waren es zu Beginn der 90er Jahre um die fünfzehn Veröffentlichungen pro Jahr, so sind es derzeit um die 1000, die zu diesem Thema erscheinen. Wird die Bandbreite der Veröffentlichungen betrachtet, so interessieren sich immer mehr Wissenschaftler der unterschiedlichsten Bereiche für die Dendrimerforschung, z. B. aus der organischen und anorganischen Chemie, der analytischen und supramolekularen Chemie, der Polymerchemie, der Medizin und der Biologie^[2-4]. Heute lassen sich in der Dendrimerchemie zwei große Entwicklungsrichtungen unterscheiden: der Bereich der biologisch-medizinischen Chemie, der so genannten *life science*, und der materialwissenschaftlich orientierten Chemie, der *materials science*^[5].

Historisch gesehen erfolgte die erste Erwähnung von Makromolekülen mit verzweigten Architekturen um das Jahr 1860. Diese wurden für die Unlöslichkeit und fehlende Verformbarkeit von Materialien verantwortlich gemacht, die aus Polymerisationsprozessen erhalten worden waren^[6].

Obwohl die Entdeckung hyperververzweigter Polymere auf den Anfang der 40er Jahre des 20. Jahrhunderts zurückgeht^[3], wurde der erste Dendrimer erst 1978 von *Vögtle* synthetisiert^[1]. 1990 wurde zum ersten Mal über die Synthese von phosphorhaltigen Dendrimeren berichtet, die auch in dieser Arbeit ausschließliche Verwendung finden^[7]. Pionierarbeit auf diesem Gebiet wurde hauptsächlich von *Tomalia*, *Newkome* und *Fréchet* geleistet^[2, 4, 8].

Der Name *Dendrimer* leitet sich vom griechischen „dendron“ (Baum) ab. Dendrimere werden manchmal auch „arborole“ (frz.: arbre) - oder Kaskadenmoleküle genannt.

Der Begriff bezeichnet eine Molekülklasse (hoch-)verzweigter Makromoleküle, bei denen sich Monomereinheiten (Dendrons) um einen Kern anordnen und in immer mehr Verzweigungseinheiten aufspalten. Die Abbildung 2-1 veranschaulicht dies auch in Bezug auf die Namensgebung.

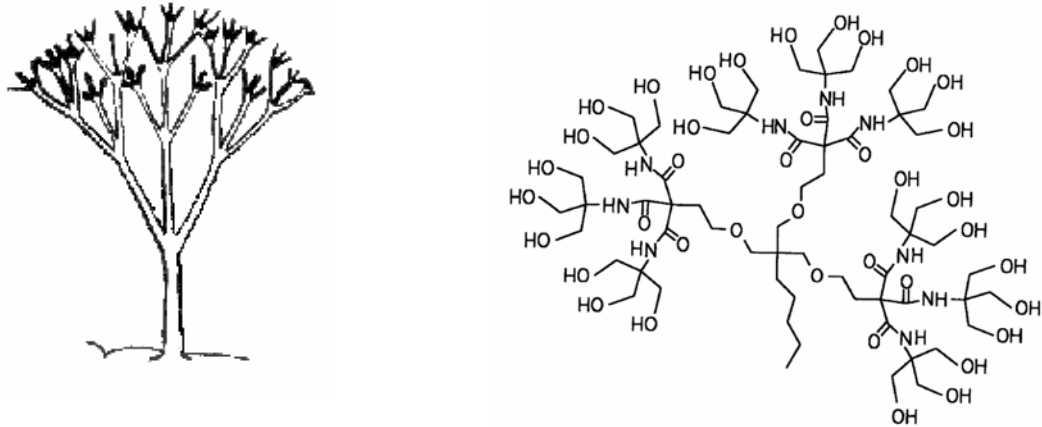


Abb. 2-1: Modell der Baumarchitektur im Vergleich zu einem Dendrimer^[9]

Die sich bildenden Systeme zeichnen sich durch eine z. T. perfekte sphärische Form aus^[2]. Dabei handelt es sich in keinem Fall um rigide Strukturen, sondern um äußerst flexible bewegliche Elemente. Die Beweglichkeit konnte durch Polyalkylierungen im Inneren eines phosphorhaltigen Dendrimers gezeigt werden^[10]. Es wird ein Auseinanderbiegen der einzelnen Dendrimerarme beobachtet.

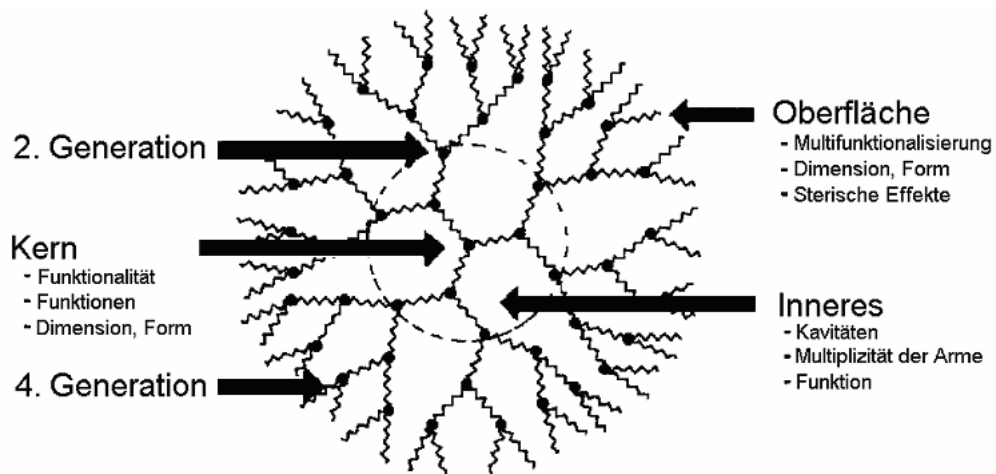


Abb. 2-2: Dendrimer (schematisch)^[8]

Dendrimere hoher Generationen sind Makromoleküle mit Molekülmassen im Bereich von großen bioorganischen Molekülen, wie z. B. Proteinen (Dendrimer 12. Generation mit einem theoretischen Molekulgewicht von 3.000.000 g/mol)^[11], oder polydispersen Polymerisationsprodukten. Ihre lateralen Dimensionen liegen auf der Nanometerskala.

Dendrimere werden in mehrere topologische Bereiche unterteilt (Abb. 2-2):

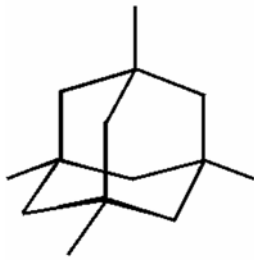
- in einen Kern, der funktionelle Gruppen tragen kann,
- in einen inneren Teilbereich, der als Kavität bezeichnet wird,
- in eine Oberfläche, die sich durch eine große Anzahl funktioneller Gruppen auszeichnet und im Gegensatz zu eher „klassischen“ Polymeren andere Eigenschaften in Bezug auf ihre Löslichkeit, Viskosität und ihr thermisches Verhalten bewirkt^[8].

Durch Variation dieser drei Teilbereiche wird es möglich, Dendrimere an gewünschte Anforderungen hinsichtlich ihrer Funktionalität, Reaktivität und Multiplizität anzupassen.

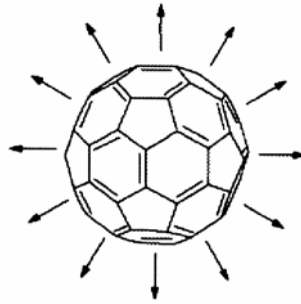
Es sollen im Folgenden zu jedem topologischen Bereich einige kurze Beispiele repräsentativ für eine Fülle von Modulationsmöglichkeiten aufgezählt werden.

- Kern

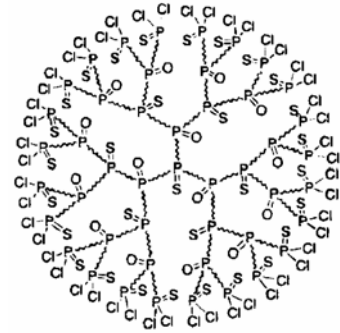
Die Vielfältigkeit der bereits verwendeten Kernbausteine ist fast unerschöpflich. Sie reicht von großen aromatischen Ringsystemen wie Porphyrinen oder Pyrenen über anorganische Gerüste wie Adamantan bis hin zu Fulleren- C_{60} -Einheiten (Abb. 2-3 a, b, und g).



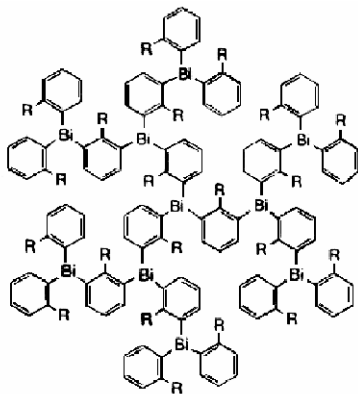
a) Adamantan-Baustein



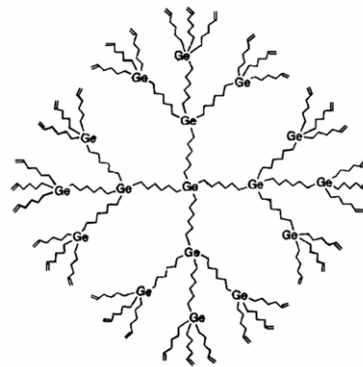
b) Fulleren- C₆₀-Kern



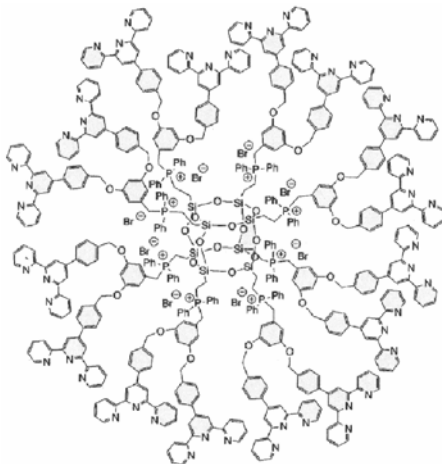
c) Dendrimer mit Phosphor-Kern



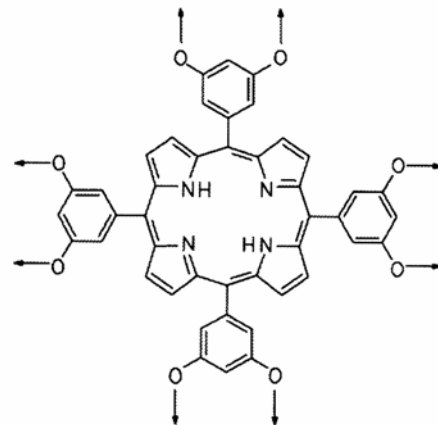
d) Dendrimer mit Bismut-Kern



e) Dendrimer mit Germanium-Kern



f) Dendrimer mit Silsesquioxan-Kern



g) Porphyrin-Kern

Abb. 2-3: Beispiele für Dendrimer-Kernbausteine^[2, 8]

Es gibt eine Vielfalt von Dendrimern, die Silizium als Kern beinhalten. Besonders auffällig ist ein Dendrimer, der von einem Silsesquioxan (Abb. 2-3 f) ausgeht. Des weiteren gibt es eine Vielzahl von Dendrimern, deren Kern aus Phosphor (Abb. 2-3 c) besteht, aber auch Germanium (Abb. 2-3 e) und Bismut (Abb. 2-3 d) sind als zentrale Einheiten bekannt.

Unterschiedlichste Übergangsmetalle finden Verwendung, ebenso wie einige Beispiele von Seltenerdenmetallen.

Auch die Verwendung von Dendrimern als Kern und damit als Ausgangsverbindung für so genannte Superstrukturen ist ein inzwischen durchaus gängiges Verfahren.

- Kavitäten

In dem in Abbildung 2-4 gezeigten Beispiel sind die Kavitäten eines Dendrimers mit einem Goldsalz funktionalisiert. Dabei liegt hier sogar eine doppelte Funktionalisierung vor, denn das verwendete Goldchlorid ist an unterschiedlichen Verzweigungsstellen gebunden, an allen jedoch über das Schwefelatom der P=N-P=S-Gruppe ^[12].

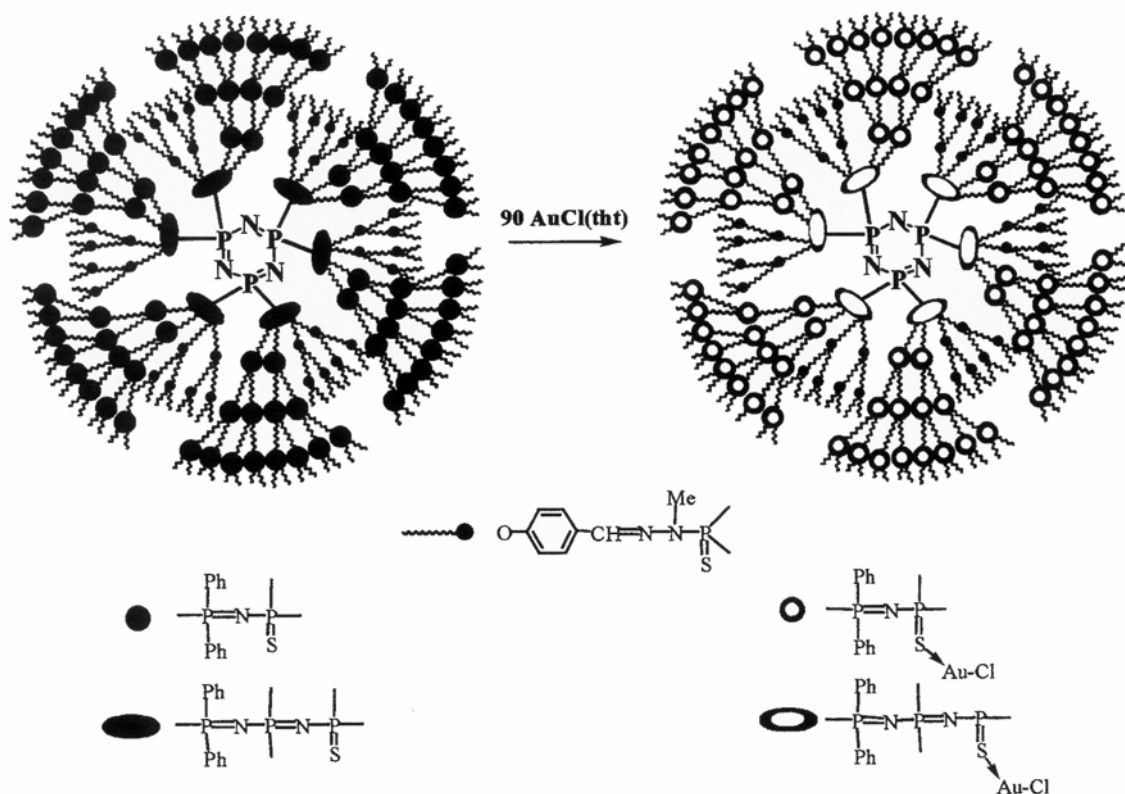


Abb. 2-4: Dendrimer zehnter Generation, dessen Kavitäten mit AuCl funktionalisiert sind ^[12,13]

Durch die Funktionalisierung der Kavitäten mit Dipyren-Einheiten war es möglich, eine fluoreszierende Spezies zu erzeugen ^[14].

Ein letztes Beispiel stellt einen Dendrimer der dritten Generation mit 12 Kronenether-Einheiten im Inneren der Kaskadenstruktur dar.

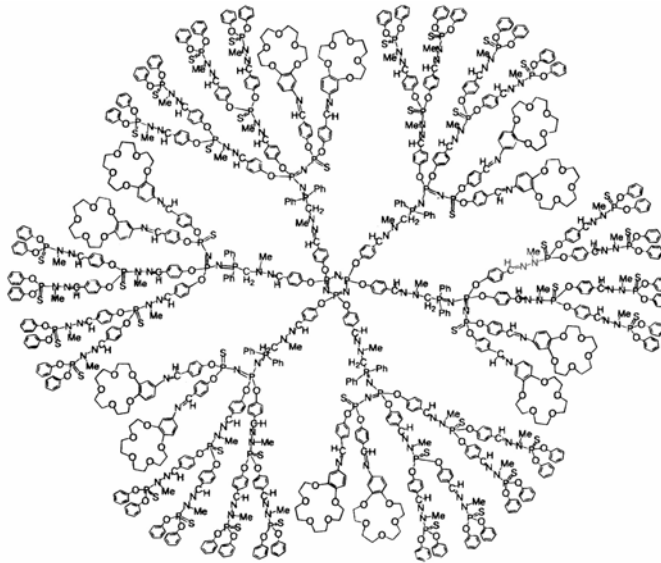


Abb. 2-5: Dendrimer, funktionalisiert mit Kronenethern im Inneren der Kaskadenstruktur^[15]

Durch das Beispiel in Abbildung 2-5 wird noch einmal die Flexibilität der den Dendrimern eigenen Struktur deutlich.

- Oberfläche – Funktionelle Gruppen

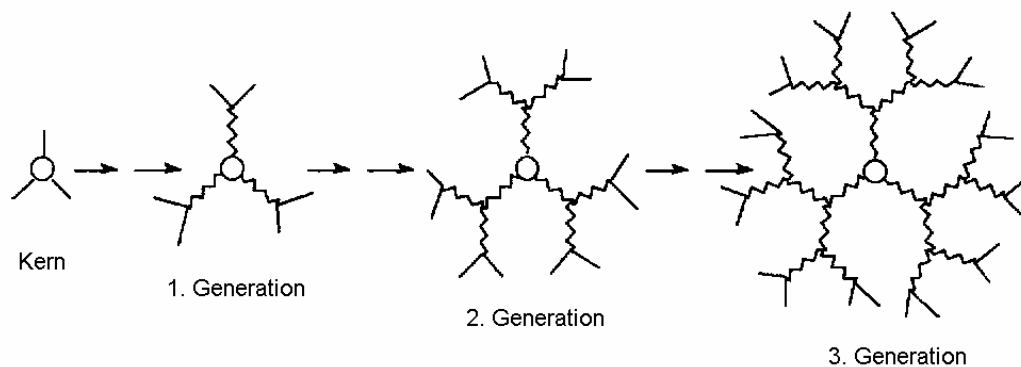
Durch Vervielfachung (Multiplikationseffekt) funktioneller Gruppen auf der Oberfläche können vollkommen neuartige Eigenschaften erhalten oder bereits bekannte modifiziert werden. Es steht eine Vielfalt an Gruppen zur Verfügung, die zur Funktionalisierung auf der Moleküloberfläche verwendet werden können, je nach gewünschter Eigenschaft. Diese „synthetische“ Anpassungsfähigkeit macht „maßgeschneiderte“ Dendrimere besonders für den Bereich der Nanotechnologie interessant und interdisziplinär wertvoll. Kombiniert mit Metallen oder Medikamenten finden sie in den Bereichen der Katalyse und Sensorik oder der Diagnostik und Therapie Anwendung.

Die Oberflächenstrukturen von Dendrimern werden durch fraktale Geometrien bestimmt, die sowohl für die gesteigerte Reaktivität als auch für die guten Adsorptionseigenschaften von Dendrimern ursächlich verantwortlich sind. Fraktale Geometrien eröffnen neue Einsichten und Perspektiven für die Chemie auf der Nanometerskala. Hier sei als Beispiel vor allem wieder der Bereich der Katalyse genannt.

2.1.2 Synthesestrategien

Um Dendrimere herzustellen, finden allgemein zwei Synthesestrategien Anwendung:

Nach der **divergenten Methode** wird Verzweigungseinheit an Verzweigungseinheit gesetzt (Schema 2-1). Der Dendrimer wird vom Kern ausgehend zur Oberfläche hin aufgebaut, wobei die Anzahl der funktionellen Gruppen mit der Verzweigungsmultiplizität zunimmt. Von dem meist polyfunktionellen Kern ausgehend wird durch Reiteration einer bestimmten Synthesesequenz das Dendrimergerüst aufgebaut. Diese Vorgehensweise ist so lange möglich, bis es zu sterischen Effekten durch eine dichtestmögliche Packung der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche kommt, die eine Weiterreaktion unmöglich machen (so genannter Starburst-Effekt)^[2].

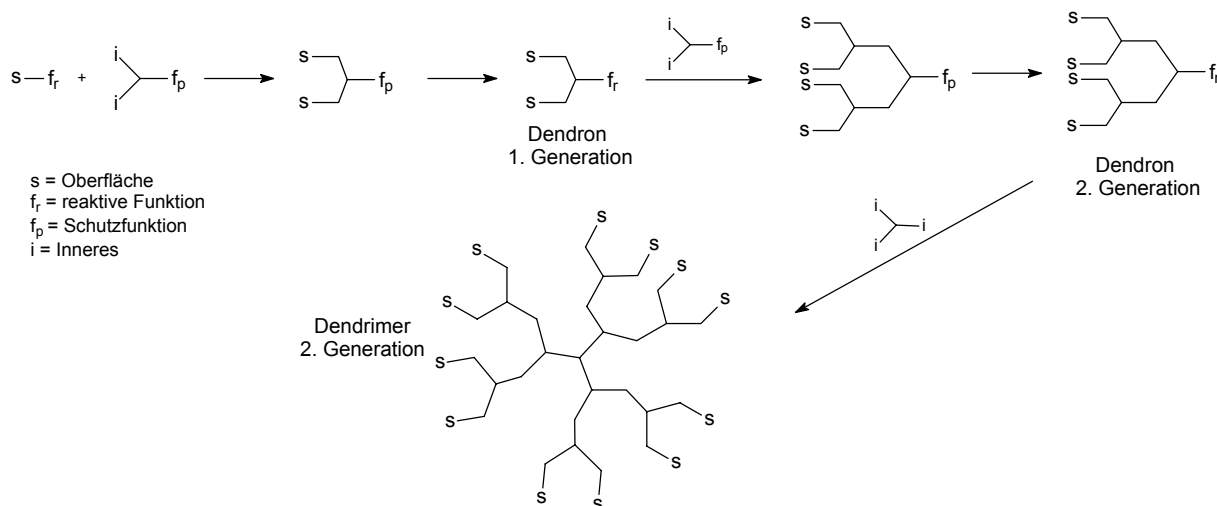


Schema 2-1: Divergenter Syntheseweg^[3]

Durch dieses Syntheseverfahren werden meist Dendrimere erhalten, die nur einen Typ funktioneller Gruppen auf der Oberfläche tragen. Alle Generationen enthalten in ihrem strukturellen Aufbau dieselbe Molekülkette.

Nachteil der divergenten Synthese ist, dass z. T. nicht alle terminalen Gruppen reagieren und so Strukturdefekte auftreten können. Mit wachsender Generation nehmen diese immer weiter zu. Das Verhindern dieser Defektstrukturen ist für die Monodispersität des Dendrimers entscheidend. Ein weiterer Nachteil in Bezug auf die Monodispersität ist, dass kleinere Defektdendrimere aufgrund der hohen Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften dieser „Bruchstücke“ nicht oder nur unter hohem präparativem Aufwand abgetrennt werden können.

Bei der **konvergenten Methode** wird umgekehrt vorgegangen. Die einzelnen Segmente werden von den Endgruppen aus synthetisiert. Diese werden anschließend mit einem Kernbaustein zum vollständigen Dendrimer umgesetzt, wie das Schema 2-2 verdeutlicht.



Schema 2-2: Konvergenter Syntheseweg^[3]

Nach der konvergenten Synthesemethode ist, im Vergleich zur divergenten Synthese, ein Abtrennen von entstandenen Nebenprodukten besser möglich.

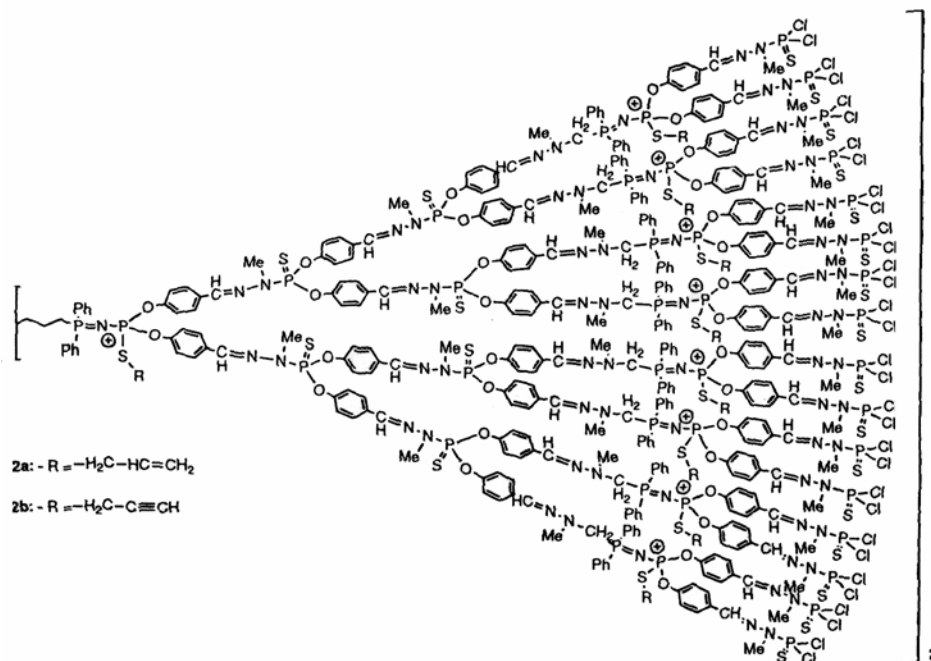
Der Nachteil der konvergenten Synthesemethode besteht im Auftreten sterischer Probleme bei der Umsetzung der Basisbausteine mit dem Kern. Es ist nicht möglich, Dendrimere vergleichbar hoher Generationen wie nach der divergenten Methode zu synthetisieren.

Mittlerweile sind auch andere Synthesekonzepte bekannt, auf die hier allerdings nicht weiter eingegangen werden soll.

Die verschiedenen Synthesekonzepte bieten den Zugang zu unterschiedlichen Strukturtypen der Dendrimere.

Dendrimere, deren Generationen unterschiedliche Strukturtypen enthalten, werden allgemein unter dem Begriff „layer-block“-Dendrimer zusammengefasst.

Eines der „schönsten“ Beispiele für phosphorhaltige „layer-block“-Dendrimere wurde von *Majoral*^[12] beschrieben, ein Dendrimer, das alternierend eine kationische Verzweigungseinheit $P^+-N=P-S$ und eine zweite bestehend aus $N(Me)-P=S$ trägt (Abb. 2-6).

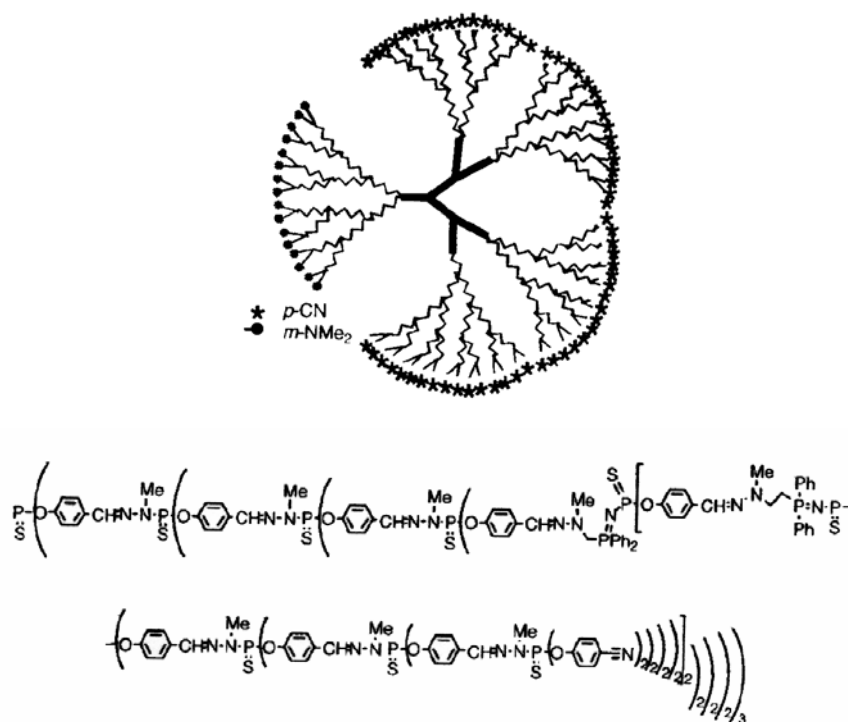
Abb. 2-6: Struktur eines „layer-block“-Dendrimers^[16]

Weiterhin wird noch zwischen „surface-block“- und „segment-block“-Dendrimern differenziert (Abb. 2-7).

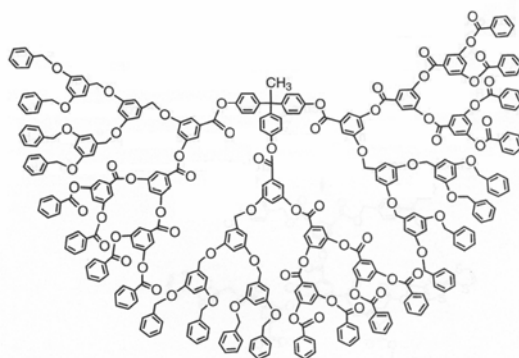
Abb. 2-7: Strukturtypen von Dendrimern^[3]

Der „surface-block“-Dendrimer weist in einem Bereich der Oberfläche andere funktionelle Gruppen auf als im restlichen Teil.

Der in Abbildung 2-8 stilisiert gezeigte Dendrimer (Strukturformel 8. Generation) ist eines der seltenen Beispiele, in denen ein Dendrimer sowohl „surface-block“ als auch „layer-block“-Dendrimer ist, da auch die internen Strukturen der Blocks differieren^[17, 18].

Abb. 2-8: „surface- & layer-block“-Dendrimer^[17,18]

Unterscheiden sich ganze Segmente eines Dendrimers vom Kern ausgehend, wird von „segment-block“-Dendrimern gesprochen. *Fréchet* hat die Synthese dieser Dendrimere durch die Assoziation verschiedener Dendrons realisieren können^[19]. Die unterschiedlichen „Blocks“ konstituieren sich aus einem Poly(arylether)-Dendron und einem Poly(arylester)-Dendron (Abb. 2-9).

Abb.2-9: „segment-block“-Dendrimer^[18, 19]

Der erstgenannte Typ, „layer-block“, ist über die divergente Methode zugänglich, wohingegen die beiden anderen Strukturtypen, „surface-block“ und „segment-block“, nach dem konvergenten Syntheseweg erhalten werden können.

2.1.2.1 Supramolekulare Wechselwirkungen

Ein wichtiger Aspekt in puncto Dendrimersynthesen ist, dass die Bildung dendritischer Systeme nicht notwendigerweise kovalente Bindungen erfordert. Die nicht-kovalente Selbstorganisation benötigt ein Minimum an Energie und führt durch maßgeschneiderte Einzelbausteine zu größtmöglichen Wechselwirkungen. Ausgehend von diesem Prinzip entwickelte *Zimmermann*^[20] Moleküle, in denen zwei Isophthalsäure-Einheiten über einen Spacer miteinander verbunden sind. Diese Verbindungen organisieren sich über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu cyclischen Hexameren. Das in Abbildung 2-10 gezeigte Beispiel ist das erste, in dem der supramolekulare Aufbau eines nanometergroßen Dendrimers durch Selbstorganisation gelungen ist.

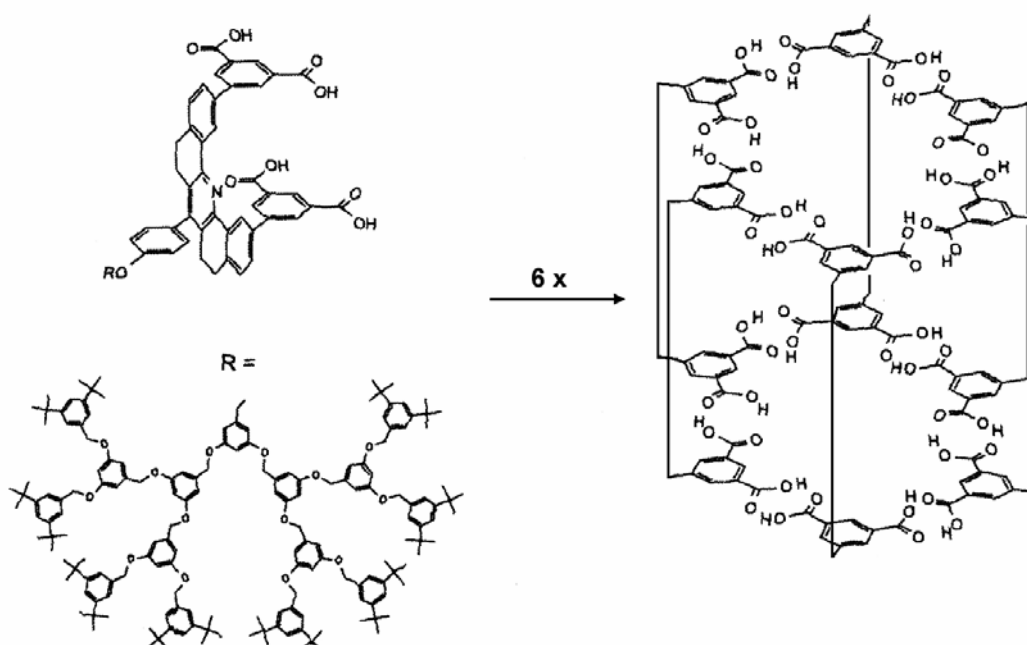


Abb. 2-10: Dendrimersynthese durch Selbstorganisation über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen^[20]

Weitere supramolekulare Objekte^[21] entstehen durch die Verbindung z. B. von Calixarenen^[22], die mit Dendrimern funktionalisiert werden (Abb. 2-11). Diese können an Substratoberflächen angebunden werden und finden derzeit versuchsweise Anwendung in Immuntests.

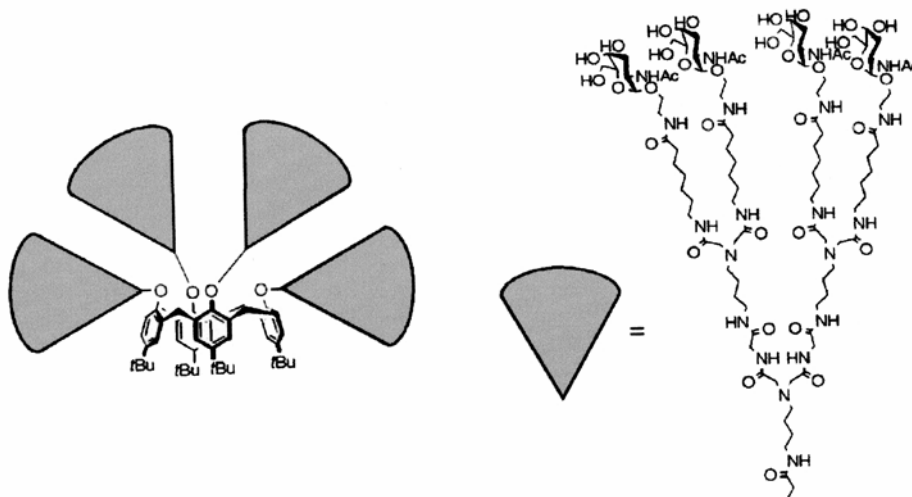


Abb. 2-11: Supramolekulare Dendrimerstrukturen: Dendrimer-funktionalisiertes Calixaren, Stoddart^[22]

Auch die Darstellung von Rotaxanen^[23] gelingt mittels Dendrimern. Dabei sind zwei Dendrimere über eine zentrale Achse miteinander verbunden, auf der ein cyclisches Gastmolekül sitzt (Abb. 2-12).

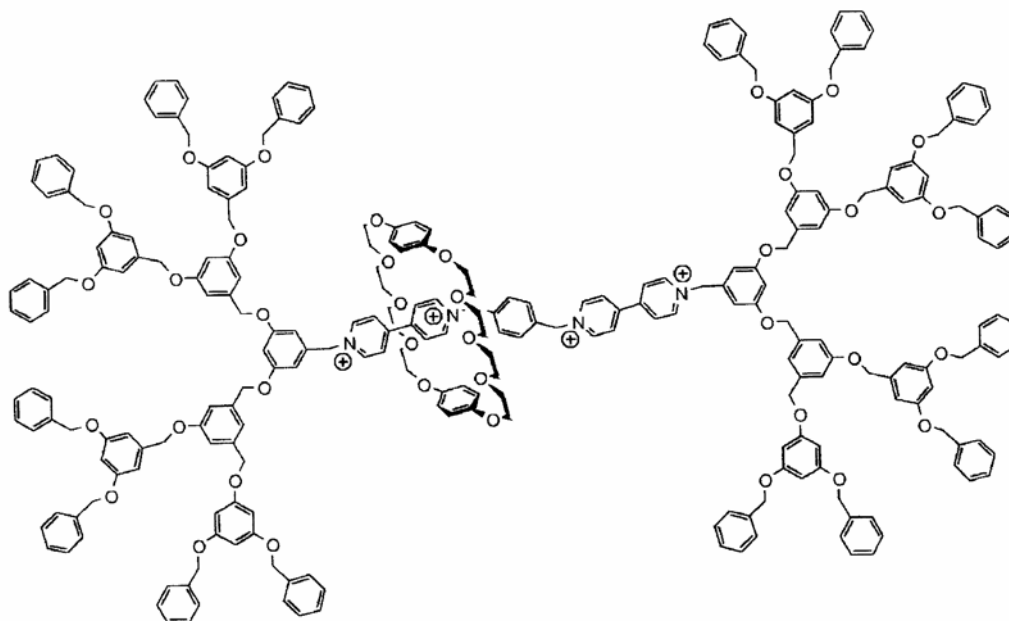


Abb. 2-12: Supramolekulare Dendrimerstrukturen: Dendrimer-Rotaxan, Roy^[23]

2.1.3 Phosphorhaltige Dendrimere

Diese spezielle Art von Dendrimern ist besonders erwähnenswert, da der dieser Arbeit zugrunde liegende Dendrimer diesem Typ entspricht. Allerdings soll dieses weitläufige Feld nur kurz angerissen werden, da auch hier die Variationsmöglichkeiten mannigfaltig sind.

Phosphor kann in Dendrimern unterschiedliche Positionen besetzen: den Kern, die Verzweigungseinheit jeder neuen Generation oder die Oberfläche. Die Verknüpfung der Strukturelemente geschieht überwiegend über P-N, P-O / P-S oder P-C-Bindungen.

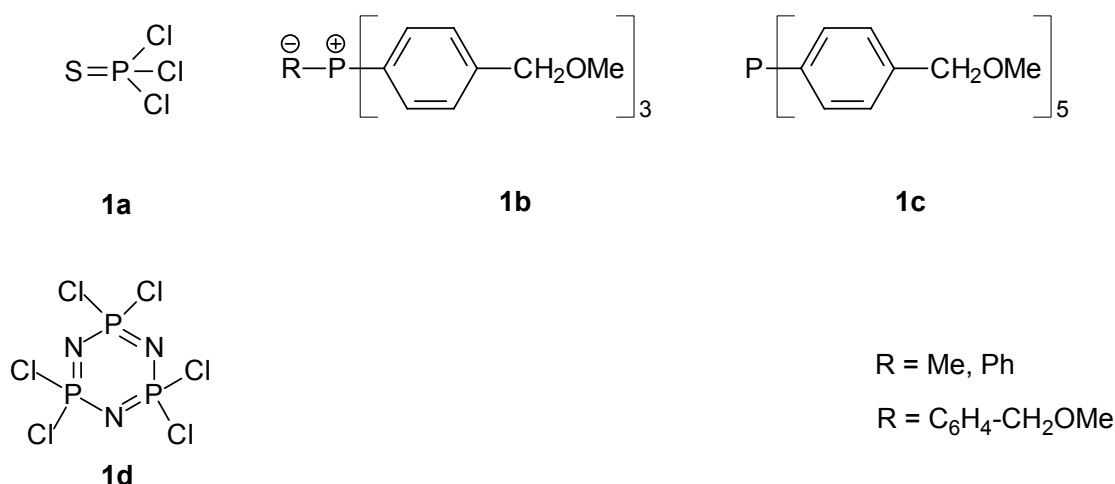


Abb. 2-13: Phosphorhaltige Kernbausteine

Die in Abbildung 2-13 gezeigten Verbindungen sind Ausgangsmoleküle für tri-, tetra-, penta- und hexadirektionale Dendrimere.

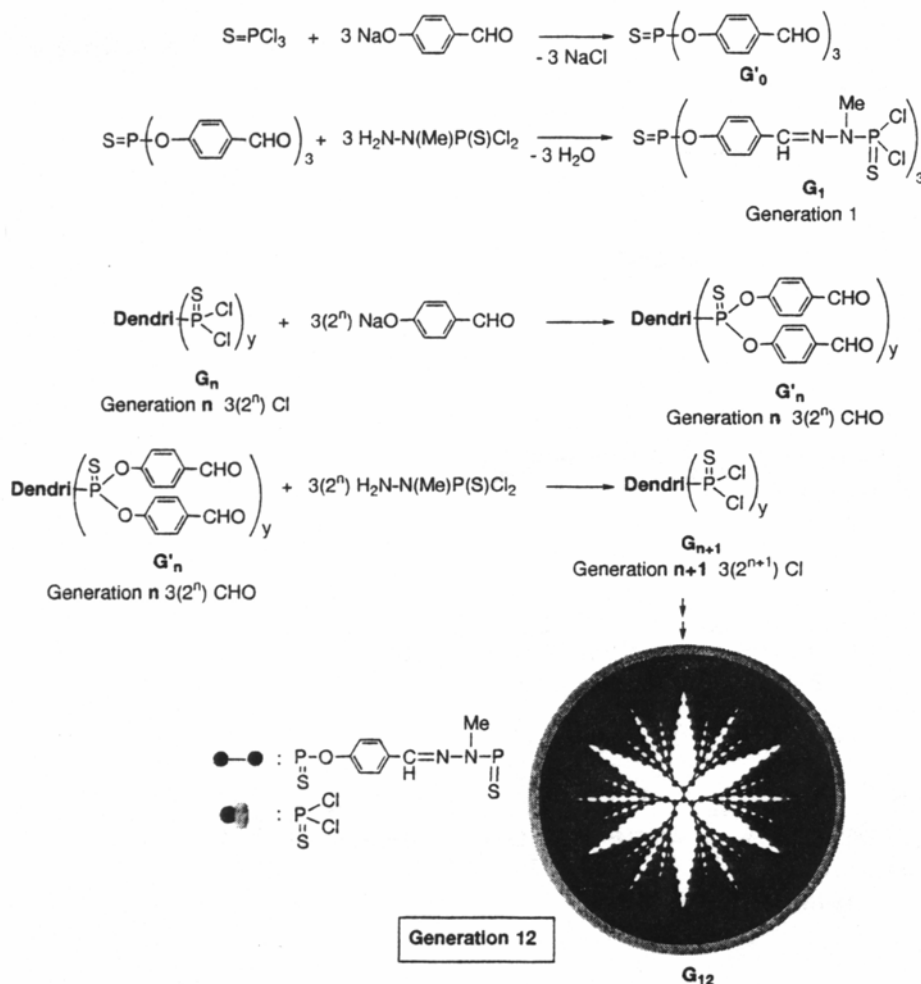
Die Verwendung von Phosphor als Kern von Dendrimern, vor allem aber auch an der Oberfläche, bietet die Möglichkeit einer anschließenden Komplexierung von Metallen (Ni, Pd, Pt, Au), wie an zahlreichen Beispielen erfolgreich belegt werden konnte^[13, 24].

Als besonderes Beispiel gilt ein Dendrimer der zehnten Generation, dessen Oberfläche mit Diphenylphosphan-Liganden funktionalisiert und anschließend mit einem Au(I)-Chlorid umgesetzt wurde^[12, 13], wie schon in Abbildung 2-4 dargestellt.

Allgemein haben diese Metalladendrimere besonders in der Katalyse an Bedeutung gewonnen. Des weiteren konnten auch die Kavitäten mit Metallen versehen werden^[12].

Durch die Verwendung von Verzweigungseinheiten des Typs P=N-P=S ergeben sich zahlreiche Derivatisierungsmöglichkeiten, z. B. das Anbringen von chiralen Endgruppen oder auch von geladenen Teilchen^[10, 21].

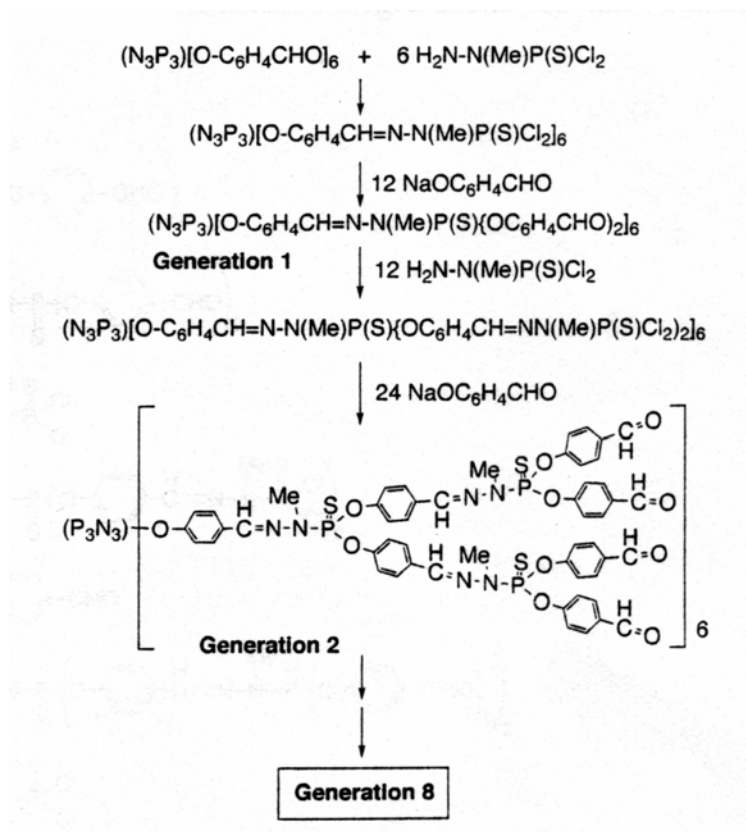
Der größte bis heute bekannte synthetisierte Dendrimer hat einen P=S-Kern und kann bis zur 12. Generation aufgebaut werden (Schema 2-3). Auf seiner Oberfläche sitzen 12000 funktionelle Gruppen in Form von Chloratomen.



Schema 2-3: Dendrimer mit P=S-Kern, synthetisiert bis zur 12. Generation^[13]

Röntgenstrukturdaten haben ergeben, dass die Struktur des Dendrimers einem dreiblättrigen Propeller ähnelt und es dadurch nicht zu sterischen Hinderungen kommt. Allein durch die Ausrichtung der Molekülstruktur wird der Aufbau solch hoher Generationen möglich.

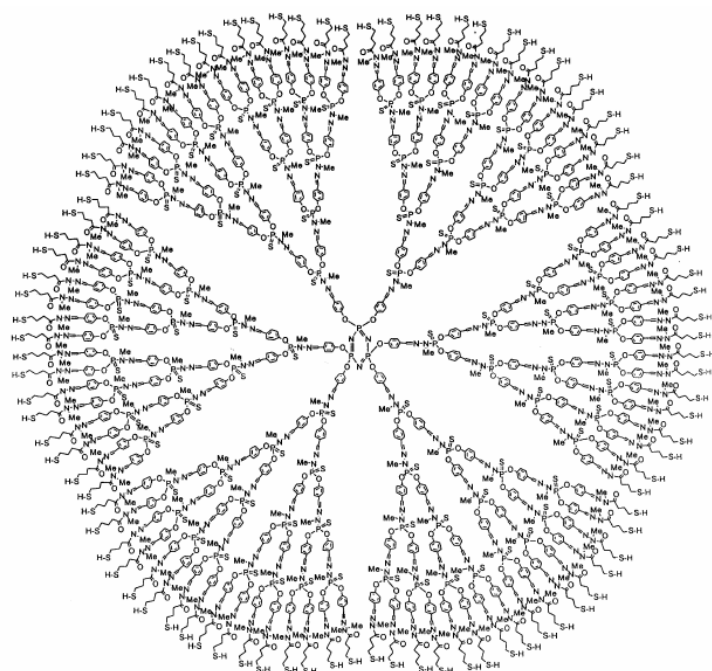
Der in dieser Arbeit verwendete Dendrimer mit einem N_3P_3 -Kern kann bisher nur bis zur 8. Generation hergestellt werden. Über die 8. Generation hinaus liegen zu viele Defektdendrimere neben dem erwünschten Zielmolekül vor (Schema 2-4).



Schema 2-4: Dendrimersynthese mit N_3P_3 -Kern^[8]

In Abbildung 2-14 a) ist zunächst die Strukturformel des Dendrimers G_C4-SH dargestellt. Der Abbildungsteil b) zeigt eine Simulation, in der die räumliche Ausdehnung des verwendeten Dendrimers G_C4-SH deutlich zu sehen ist. Besonders gut ist in dieser Seitenansicht die propellerartige Ausrichtung zu erkennen, durch die es zu geringeren sterischen Hinderungen kommt als bei anderen Dendrimergestüben vergleichbarer Größe.

a)



b)

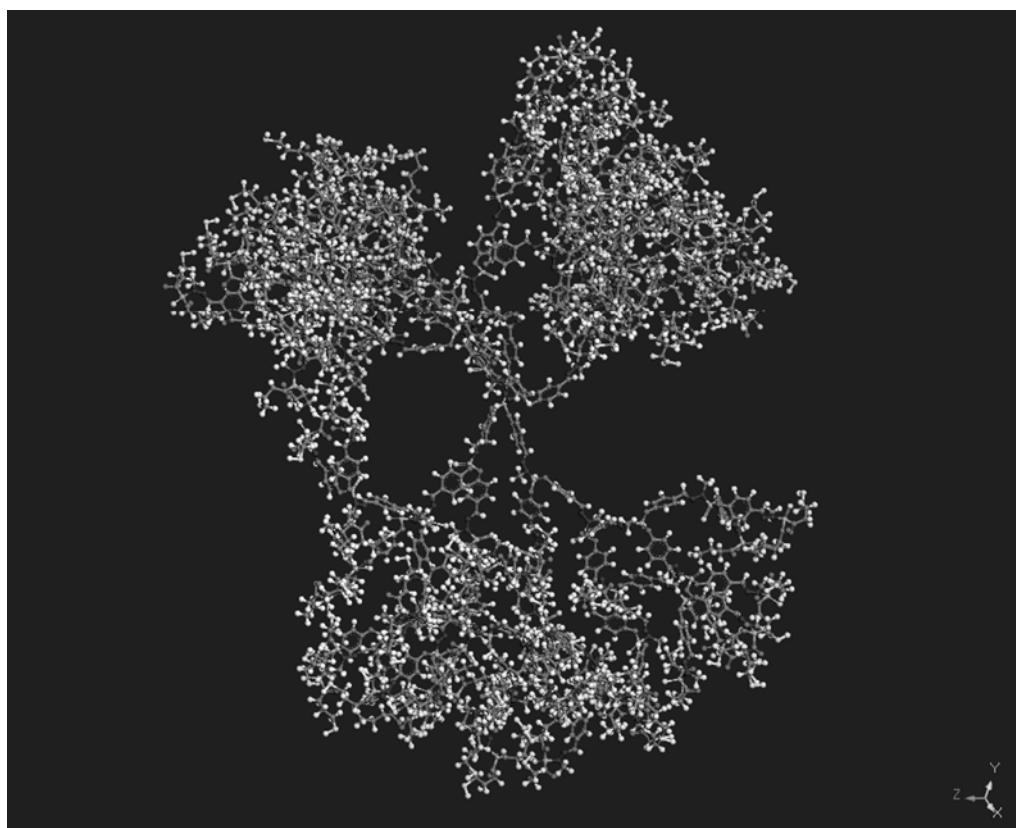


Abb. 2-14: a) Strukturformel des Dendrimers GC₄-SH, b) Abbildung einer Simulation zur räumlichen Ausdehnung, Seitenansicht des Dendrimers GC₄-SH^[25]

2.1.4 Anwendungen

2.1.4.1 Medizinischer Bereich

Aufgrund ihrer spezifischen Funktionalität am Kern und an der Peripherie und der damit verbundenen Multivalenz eignen sich Dendrimere in besonderer Weise als Gerüste für so genannte Drug Delivery Systeme. Ihre überdimensionale molekulare Größe, gepaart mit der kugelartigen äußeren Form, könnte z. B. die Akkumulation von Wirkstoffen in Tumoren erleichtern. Konjugate von Dendrimern mit Medikamenten, Peptiden und Nukleinsäuren haben bereits zu ersten verbesserten und Erfolg versprechenden Drug Delivery Systemen geführt^[26].

Es sollen zwei interessante Beispiele angeführt werden:

- Nutzung von Dendrimern als Therapeutika

In der Therapie von bislang noch unheilbaren Krebsformen finden mit Bor angereicherte Verbindungen aufgrund ihres hohen Einfangquerschnittes thermischer Neutronen Verwendung. Durch diese Verbindungen kann in der Nähe einer krebsbefallenen Zelle eine hohe letale Strahlungsenergie erzeugt werden. Man bedient sich hierbei borhaltiger Verbindungen, die selektiv an Tumorzellen-rezeptive Moleküle gebunden sind. Die bisher zur Verfügung stehenden Polymere sind eher stochastisch boriert. Seit 1996 ist für diesen speziellen Anwendungsbereich ein Dendron^[27] bekannt, das spezifisch an Proteine koppeln kann und an seinen Endgruppen 80 Boratome in Form bor-typischer Käfigstrukturen trägt.

- Nutzung von Dendrimern für diagnostische Zwecke

Das **Magnetresonanz-Imaging-Verfahren** (MRI) dient zur Visualisierung von Organen, Blutgefäßen oder Geweben im Inneren des menschlichen Körpers. Durch die Erzeugung definiert inhomogener Magnetfelder ist es möglich, das Kernresonanzsignal des Wassers seinem Entstehungsort im Körper zu zuordnen. Die Abbildung erfolgt normalerweise über die Applikation von Kontrastmitteln, die paramagnetische Metall-Ionen enthalten. Dendrimere haben als Grundgerüste in diese Forschung Einzug gehalten. Eine Forschungsgruppe der Schering AG hat die bisher geeignetste Verbindung mit 24 kovalent gebundenen Gadolinium-Ionen entwickelt^[28]. Bei Tests erwiesen sich die quantitative Ausscheidung über die Niere und ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis als die herausragenden Eigenschaften dieses neuen Kontrastmittels.

Im medizinischen Anwendungsbereich liegt ein besonderes Aufgabenfeld für die kombinatorische Chemie, da durch sie ein schneller Zugriff auf eine große Anzahl von Superstrukturen ermöglicht wird.

2.1.4.2 Oberflächenbeschichtungen

Dünne Filme und Schichten aus Dendrimern erlauben es, aufgrund der spezifischen Eigenschaften der Moleküle wie Größe, Form, Porosität und Dichte der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche etc., funktionale Grenzflächen zu erzeugen.

Bei Kontakt mit Oberflächen ist eine Konformationsänderung des Dendrimers gegenüber der Konformation in Lösung zu beobachten, deren Ausmaß von der Größe der jeweiligen elektrostatischen Wechselwirkung mit dem Substrat abhängig ist^[29, 30, 31]. Je größer die Anziehungskräfte zwischen Substrat und Dendrimer sind, und damit die Adsorption auf der Substratoberfläche, desto stärker wird die Kugelform des Dendrimers zu einer Scheibe abgeflacht. Dieser Effekt tritt insbesondere bei starken Adsorptionswechselwirkungen und großen Generationen auf, da hier das enorme Eigengewicht der Dendrimere noch mit zum Tragen kommt, das für das Abflachen mit verantwortlich ist. Dieser Zusammenhang ist im Phasendiagramm der Abbildung 2-15 festgehalten.

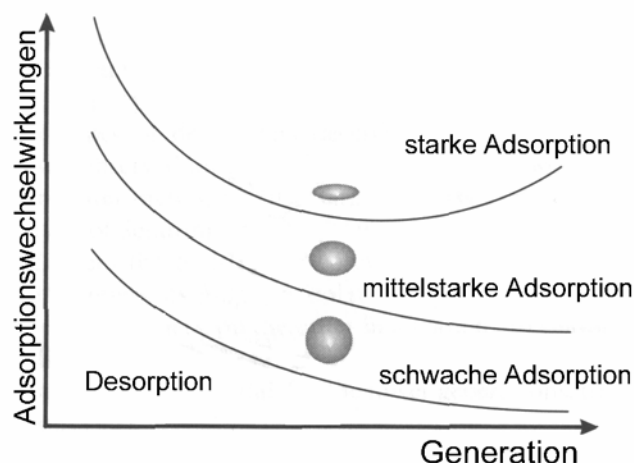


Abb. 2-15: Phasendiagramm über den Einfluss der Wechselwirkungsstärke und der Generationenzahl auf die Konformation von Dendrimern auf einer Oberfläche^[31]

Für höhere Generationen der PAMAM-Dendrimere (Poly(amidoamin)-Dendrimere) konnte ein Achsenverhältnis von 1:3-6 beobachtet werden^[32]. Sehr starke Deformationen werden im Falle von Hydroxyl-terminierten Dendrimern auf MICA (Glimmer), hervorgerufen durch Wasserstoffbrückenbindungen, beobachtet^[33].

Das erfolgreiche Ablegen von Dendrimer-Monolagen auf Gold gelang zum ersten Mal Crooks mittels Amin-funktionalisierter PAMAM-Dendrimere^[34-39]. Es wurden dafür drei unterschiedliche Vorgehensweisen angewendet, die in Kürze dargestellt werden.

Die in Abbildung 2-16 a wiedergegebene Herangehensweise war die erste, die über das direkte Anbinden von Dendrimern über ihre Amin-Funktionen auf Goldsubstraten zu dichtgepackten Schichten führte. Allerdings konnten die Dendrimere nur mit einer abgeflachten, scheibenähnlichen Morphologie beobachtet werden. Durch Zugabe von Hexadecanthiol wurden die Dendrimere stark komprimiert. Diese Tatsache ist ein Beweis, dass Dendrimere auch ohne kovalente Bindungen irreversibel an Goldoberflächen gebunden werden können [34-37].

In einer zweiten Methode wurden PAMAM-Dendrimere kovalent an eine zuvor auf Gold aufgebrachte SAM (**S**elf-**A**ssembled **M**onolayer) aus Alkylthiol angebunden. Betrachtet man die Abbildung 2-16 b, so folgt daraus, dass in diesem Falle der Dendrimer durch die vielen kovalenten Bindungen ebenfalls leicht abgeflacht wird.

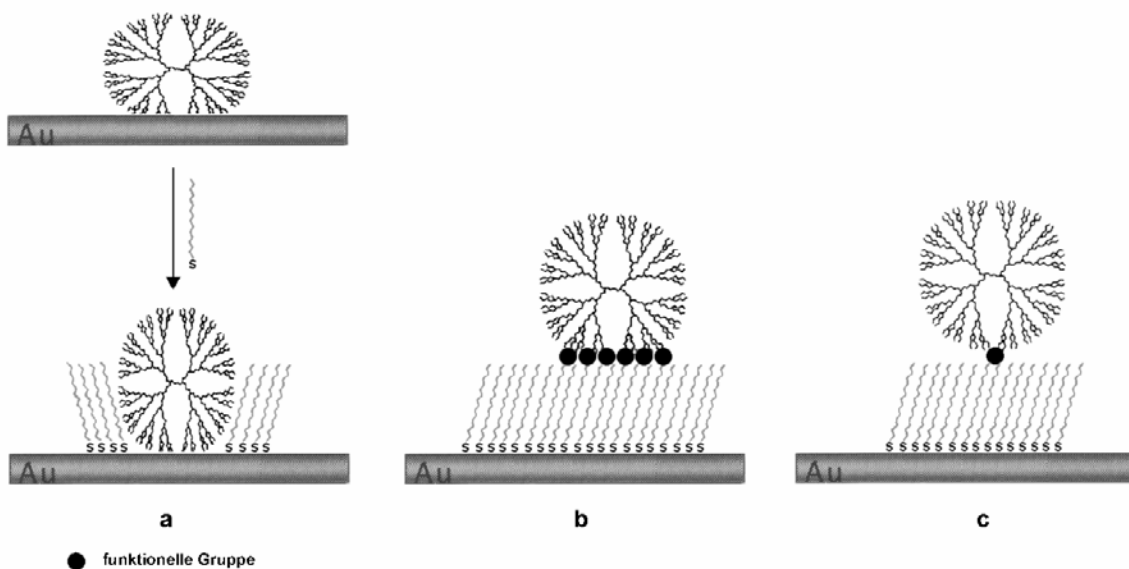


Abb. 2-16: Mehrere Möglichkeiten zur Immobilisierung von Dendrimern auf Goldsubstraten^[31]

Die letzte Möglichkeit, dargestellt in Abb. 2-16 c, verwendet wiederum eine Immobilisierung von PAMAM-Dendrimern auf einer SAM, allerdings wurde diesmal die SAM durch längere Alkylthiolmoleküle verdünnt, deren Ende mit reaktiven Gruppen funktionalisiert war. Dadurch wird der Dendrimer nur über einige wenige funktionelle Gruppen gebunden und unterliegt so fast keiner Deformation.

In den Bereichen für chemische und biochemische Sensoren, Lithographie, photorezeptive Materialien und organische „**L**ight **E**mitting **D**iodes“ (LED's) werden Dendrimere immer mehr in Form funktionaler dünner Filme verwendet.

Mit Dendrimern modifizierte Goldoberflächen wurden in Bezug auf ihre Eignung als Sensoren für flüchtige organische Komponenten getestet. Ein Goldsubstrat, dessen Oberfläche über eine SAM aus Mercaptoundecansäure und an diese kondensierte PAMAM-

Dendrimere modifiziert worden war, zeigte charakteristische Merkmale eines idealen Sensors und konnte bei einem guten Signal-Rausch-Verhältnis zwischen Säuren, Alkoholen und hydrophoben Substanzen differenzieren^[38].

Die Oberflächenbeschichtung von Quarz mit phosphorhaltigen Dendrimern fünfter Generation führte zu einer erhöhten Benetzbarkeit im Vergleich zu reinem Quarz (SiO-Oberflächen). So modifizierte Oberflächen werden verwendet, um Proteine zu immobilisieren. Dies ist ein erster Schritt in Richtung der Entwicklung von Biochips^[40], die in der Praxis bei Gentests Verwendung finden.

Des weiteren ist es möglich, Oberflächen mit Dendrimern über Physisorption zu beschichten^[41]. Vorwiegend bedient man sich dabei Polyelektrolyten, anionischer oder kationischer Spezies, die dann mit Dendrimern der jeweiligen entgegengesetzten Ladung zur Reaktion gebracht werden. Das besondere Potential dieser Technik liegt in der Möglichkeit, funktionelle supramolekulare Assemblies zu erzeugen, z. B. durch das Einbringen von Molekülen wie DNS, Proteinen, Dendrimern oder anorganischen Metallkolloiden.

Typischerweise wird ein geladenes Substrat in eine Lösung eines entgegengesetzten Polyelektrolyten getaucht, der sodann adsorbiert wird. In einem zweiten Schritt wird dieser beschichtete Träger einer neuen Elektrolytlösung mit der umgekehrten Ladung ausgesetzt, wodurch eine neue Schicht aufgebracht wird. Es ist diese Wiederholung, die zu einem Multischichtsystem führt. Die Abbildung 2-17 zeigt das angewandte Schema für die Erzeugung von Multischichten.

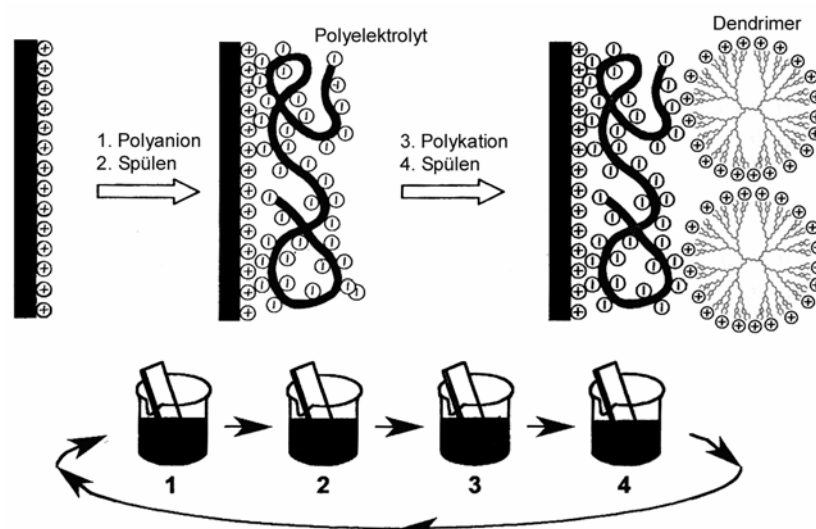


Abb. 2-17: Methode zur Erzeugung von Multischichtsystemen über elektrostatische Wechselwirkungen^[41]

2.2 Metallcluster

Der grundlegenden Auseinandersetzung mit diesem Thema soll die bereits vor 20 Jahren formulierte Frage vorangestellt werden, die einen regelrechten Forschungsaufschwung auf dem Gebiet der nanometergroßen Metallpartikel ausgelöst hat^[42]: „Wie klein kann ein Teilchen werden, ohne dass es seine „makroskopischen“ Eigenschaften verliert?“ Oder andersherum: „Bei welcher Teilchengröße ändern sich physikalische Eigenschaften, wie z. B. der Schmelzpunkt von Gold oder die magnetischen Eigenschaften von Eisen?“

Ein wichtiger Aspekt zum Verständnis der Eigenschaften nanometergroßer Metallteilchen ist die Tatsache, dass in diesem Größenbereich die klassischen Newtonschen Gesetze der Physik keine Gültigkeit mehr besitzen und anstatt dessen die Quantenmechanik Anwendung findet^[43].

2.2.1 Allgemeines - Synthese

Der Begriff des Clusters findet in der Chemie mehrfach Verwendung. Es kann sich bei Clustern um Assoziate von Edelgasen, Wassermolekülen oder auch Übergangsmetallatomen handeln, von denen hier ausschließlich die Rede sein wird.






Die kleinste Ansammlung von Atomen, die heute unter den Begriff der Cluster fällt, enthält drei miteinander verknüpfte Metallatome^[44]. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften ließen allerdings auch eine Einordnung als dreikernige Metallkomplexe zu.

Größere Metallcluster folgen, aufgrund von Stabilitätskriterien, dem Prinzip der „Magischen Zahlen“ und können bis zu einigen hundert Atomen besitzen. Mit ihren gleichmäßigen äußeren Geometrien, resultierend aus hexagonal oder kubisch dicht gepackten Strukturen, spiegeln sie Ausschnitte aus Metallgittern wieder. Cluster, die eben diesem Prinzip der „Magischen Zahlen“ folgen, in denen sich die Atome in Form „voller“ Schalen um ein Zentralatom anordnen, werden auch als Full-Shell-Cluster bezeichnet. Die Gesamtzahl der vorhandenen Atome kann durch die in Gleichung 1 aufgezeigte Beziehung berechnet werden:

$$N = 1 + \sum_{n > 0} (10n^2 + 2) \quad \text{Gleichung 1}^{[45, 46]}$$

Tabelle 2-1 zeigt eine Auflistung von Beispielen einiger bekannter Full-Shell-Cluster^[47] mit der dementsprechenden Anzahl an Atomen in den dazugehörigen vollbesetzten Schalen und ihre zahlenmäßige Zusammensetzung.

Tabelle 2-1: Repräsentative Beispiele für Full-Shell-Cluster

Full Shell „Magic Number“ Cluster ^[48]					
Schalen	1	2	3	4	5
Anzahl der Metallatom e	13 (1+12)	55 (13+42)	147 (55+92)	309 (147+162)	561 (309+252)
Beispiel	$[\text{HRh}_{13}(\text{CO})_{24}]^{-4}$	$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$	-	$\text{Pt}_{309}\text{phen}^*_{36}\text{O}_{30}$	$\text{Pd}_{561}\text{phen}_{36}\text{O}_{200}$
Literatur	[51]	[52, 53]		[47]	[49, 50]

In den gezeigten Full-Shell-Clustern hat jedes Metallatom eine maximale Anzahl an nächsten Nachbarn, was den Clustern eine zusätzliche Stabilität verleiht. Sie sind in der Regel mit einer möglichst lückenlosen Ligandhülle, die eine kinetische Stabilisierung der Metallpartikel bewirkt, geschützt. Ligandfreie Cluster können unter normalen Umständen als individuelle Teilchen nicht existieren, da sie schnell unter Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen aggregieren.

Die Herstellung und Untersuchung ligandfreier Cluster birgt deshalb große Probleme in sich. Interessant wäre die Untersuchung des ungestörten Metallnukleus, der ansonsten einem starken Einfluss durch die umgebenden Liganden unterliegt.

Eine der bisher erfolgreichsten Methoden zur Herstellung ligandfreier Cluster ist die Molekularstrahl- oder Matrix-Technik. Selbst mit dieser Technik können jedoch keine präparativen Mengen der Teilchen synthetisiert werden, was neben der uneinheitlichen Größe ein weiterer Nachteil dieser Teilchen ist.

Ligandstabilisierte Cluster sind als in organischen Lösungsmitteln oder Wasser lösliche Feststoffe in präparativen Mengen darstellbar. Für Übergangsmetallcluster gibt es vier etablierte Synthesemethoden, die letztendlich alle auf die Erzeugung metallischer Niederschläge zurückgehen^[54]. Bei diesen kinetisch kontrollierten Synthesen werden Metallsalze, meist Metallhalogenide, in Gegenwart geeigneter Liganden in Lösung reduziert.

Die Liganden sind der limitierende Faktor für das Größenwachstum der Teilchen. Häufig verwendete Liganden sind z. B. Phosphan-, Phenantrolin- und Thiol-Derivate.

Der große Vorteil dieser Methode liegt nicht nur in dem präparativen Zugang, sondern besonders in der kontrollierbaren Größe der entstehenden Cluster:

Die Cluster sind mit einer möglichst lückenlosen Ligandhülle umgeben, um gegen Oxidation oder andere Reaktionen mit der Umgebung geschützt zu sein. Da sie in der Form der Full-Shell-Cluster die maximale Anzahl an Metall-Metall-Bindungen ausbilden können, erreichen sie ein energetisches Minimum. Die beobachtbaren Eigenschaften des Clusters kommen nicht ausschließlich vom Metall. Die Liganden üben einen gewissen Einfluß auf den Clusterkern aus. Diese Tatsache fällt besonders bei den kleineren Clustern ins Gewicht^[55], da hier die Anzahl der Oberflächenatome zur Gesamtanzahl groß ist. Die elektronische Situation der äußersten Metallatomlage entspricht eher der von Metallkomplexen. Durch Variation der Ligandhülle ist es möglich, die Löslichkeit der Cluster einzustellen. Die Löslichkeit der Derivate mit einem Au_{55} -Kern bewegt sich z. B. in einem Spektrum von stark apolaren Kohlenwasserstoffen bis zu Wasser. Obwohl derartige Cluster im festen Zustand als recht stabil gelten, koalesziert z. B. der Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ innerhalb weniger Stunden in Lösung zu größeren Aggregaten, ausgelöst durch den Verlust von Liganden.

2.2.2 Elektronische Eigenschaften und die Charakterisierung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$

Aufgrund ihrer schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnten Größe nehmen Cluster eine Position zwischen Metallen auf der einen Seite und Molekülen auf der anderen Seite ein. Allerdings ist ihre Einordnung wesentlich essentieller aus ihrer elektronischen Struktur heraus begründet. Bei Metallen liegen sich überlappende, gefüllte Valenz- und Leitungsbänder (d- und s-Elektronen) vor, bei Molekülen diskrete Energieniveaus, die in bindende und antibindende Orbitale aufgespalten sind. Die elektronische Struktur von Nanoclustern hingegen zeichnet sich durch eine schon recht große Dichte von Energieniveaus aus, die allerdings eine Besonderheit aufweisen: eine Bandlücke („Band gap“). Ein solches Band gap ist normalerweise nur von Halbleitern bekannt. Das Auftreten dieser Bandlücke wird bei Clustern als SIMIT-Effekt (**S**ize-**I**nduced-**M**etal-**I**nsulator-**T**ransition)^[56] bezeichnet. Dieser Effekt ist einer von zahlreichen beobachteten Größenquantisierungseffekten, die bei Metallclustern mit einer Partikelgröße zwischen 1-4 nm beobachtet werden.

In einem metallischen dreidimensionalen System wird eine unendliche Zahl an Energiezuständen in allen drei Raumrichtungen vorgefunden, durch das Vorhandensein delokalisierter Elektronen in Form eines Elektronengases. Um das Auftauchen von

Größenquantisierungseffekten ab einer bestimmten Größe erklären zu können, kann man sich vereinfacht vorstellen, dass ein dreidimensionales Metallteilchen um eine Dimension reduziert wird. Man erhält als zweidimensionales Objekt (2D) einen dünnen Film, der auch als Quantenmulde bezeichnet wird. Der Verlust einer weiteren Dimension führt zu eindimensionalen Materialien (1D), so genannte Quantendrähte. Werden diese virtuell in noch kleinere Einheiten zerteilt, wiederum unter Verlust einer Dimension, erhält man Quantenpunkte (0D). Es handelt sich dabei um Teilchen der quasi nullten Dimension, bei denen eine Quantelung von Zuständen beobachtet wird. In solchen Quantenpunkten sind alle uns bekannten Eigenschaften von Materie soweit reduziert, dass die klassischen physikalischen Gesetze durch die Quantenmechanik ersetzt werden und es dadurch zur Beobachtung der bereits erwähnten Größenquantisierungseffekte kommt.

Anschließend an diese nullte Dimension sprechen wir vom molekularen Zustand.

Der Verlauf zu immer kleineren Dimensionen ist in der Abbildung 2-18 schematisch dargestellt und verbindet die jeweils vorherrschenden Besetzungen der elektronischen Zustände mit der Dimensionsabhängigkeit der elektronischen Zustandsdichten.

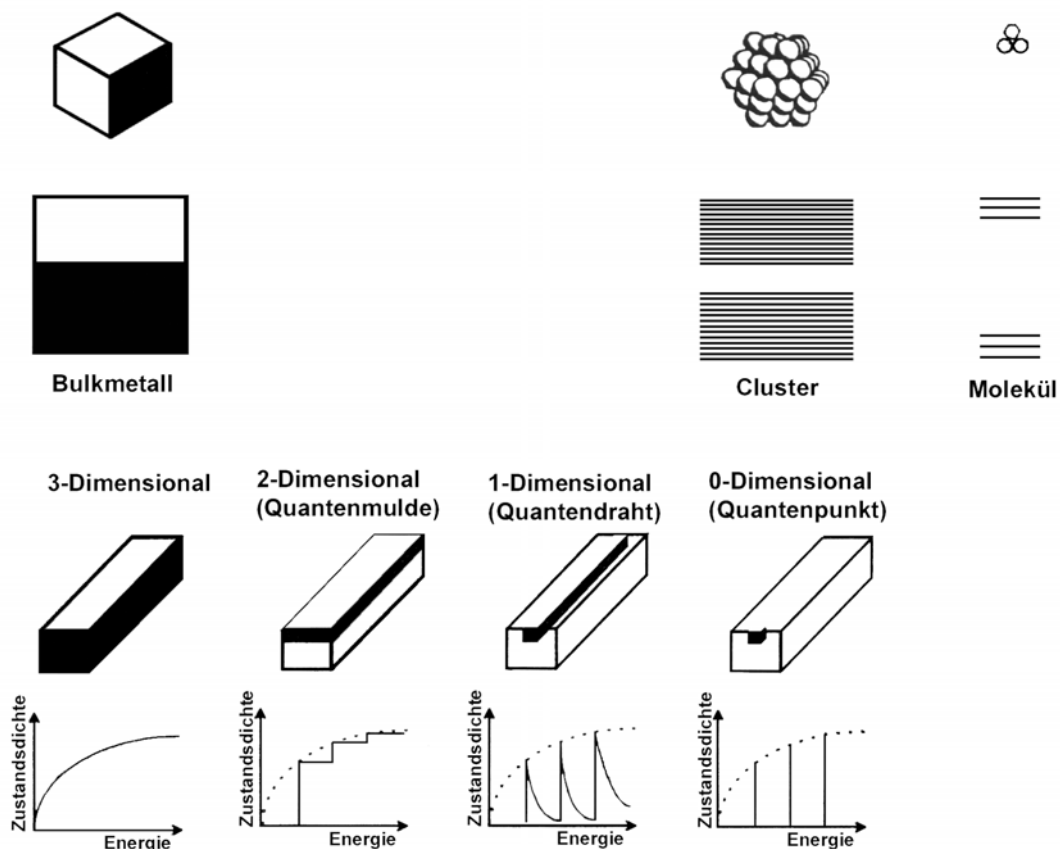


Abb. 2-18: Im oberen Teil ist die Änderung der elektronischen Zustände vom Bulkmetall über Cluster zum Molekül dargestellt, im unteren Teil die Dimensionsabhängigkeit der jeweiligen elektronischen Zustandsdichten.

Um das Auftauchen metallischen Verhaltens zu verfolgen, eignet sich u. a. der bei der NMR-Spektroskopie beobachtbare „Knight Shift“. Dieser ist mit dem in organischen Ringsystemen vorhandenen Ringstrom vergleichbar. Diese zu beobachtende Verschiebung ist charakteristisch und zeigt an, dass ein Metallpartikel ausreichend Atome besitzt, um seine Elektronen in für Metalle typischer Weise zu delokalisieren. Der größte beobachtete und damit signifikanteste Knight Shift konnte bei einem vierschaligen Platincluster ($\text{Pt}_{309}\text{phen}^*_{36}\text{O}_{30}$) gemessen werden^[54]. Das hochfeldverschobene ^{195}Pt -Signal kann einem metallischen Pt-Kern zugeordnet werden, der nach Berechnungen mit einer Anzahl von 147 Atomen gut korreliert, wohingegen die tieffeldverschobene Resonanz der äußeren Schale mit den an diese koordinierten Liganden entspricht.

An $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clustern gemachte EXAFS-Untersuchungen (**E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructures) ergaben, dass der Abstand der Gold-Gold-Bindung zwischen nächsten Nachbaratomen 2,75 Å beträgt. Im Vergleich zum Bulk-Gold mit 2,85 Å kann eine Komprimierung der Bindungslänge verzeichnet werden^[57].

Ergänzend ergab sich aus kalorimetrischen Messungen (DSC, **D**ifferential **S**canning **C**alorimetrie), dass die Au-Au-Bindungsenergie im Au_{55} -Cluster um 25% höher ist als im Bulk^[58].

Mit diesen Erkenntnissen in Einklang steht die erst vor kurzem gemachte erstaunliche Beobachtung, dass Au_{55} -Cluster sich nicht in einem Sauerstoffplasma oxidieren lassen und damit edler als Bulk-Gold sind^[59]. Dass sich die Cluster gegenüber einer Oxidation inert verhalten, kann auf eine Stabilisierung, hervorgerufen durch die geometrischen Eigenheiten der „Full-Shell-Struktur“, zurückgeführt werden.

Des weiteren geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass die Ligandhülle die elektronischen und damit vor allem die metallischen Eigenschaften des Clusters dominiert.

Durch kontrollierte Abspaltung der Chlorliganden mittels einer Sauerstoffplasma-Behandlung konnte der Einfluss der Liganden auf den immer noch mit Triphenylphosphan stabilisierten Cluster insoweit reduziert werden^[60], als dass dieser nach der Abspaltung der Chlorliganden metallisches Verhalten zeigte.

Zur Klärung der inneren elektronischen Verhältnisse im Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ hat auch die Mößbauer-Spektroskopie beigetragen. Es konnten zwei Verschiebungen für das Isomer ^{197}Au (Isomerenshift) registriert werden. Ein Signal ist dabei signifikant für den inneren Clusterkern und das andere für die äußere Clusterschale. In Verbindung mit dem Quadrupol-Splitting lassen sich aus der Feinstruktur die vier unterschiedlichen Goldatomsorten wie folgt zuordnen:

13 Atome, die den inneren Clusterkern bilden und aufgrund ihrer Verschiebung dem Bulk-Gold am meisten ähneln, 12 Atome, die an Phosphan-Liganden gebunden sind, 6 Atome, die mit Chlorliganden funktionalisiert sind und 24 unkoordinierte Oberflächenatome^[54].

Die aus der röntgeninduzierten Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, **X**-ray induced **P**hotoelectron **S**pectroscopy) ermittelten Daten stellen eine perfekte Ergänzung zu den aus der Mößbauer-Spektroskopie erhaltenen Ergebnissen dar. Aus der Bestimmung der Bandlücke des Valenzbandes der Au-5d-Elektronen geht hervor, dass diese mit 2,4 eV ebenso groß ist wie die für Bulk-Gold. Da außerdem alle Goldatome im Au₅₅-Cluster an der metallischen Bindung beteiligt und somit vollständig delokalisiert sind, kann gefolgert werden, dass 55 Goldatome für die Ausbildung eines metallischen Systems ausreichend sind^[61].

Aus Impedanzmessungen an Clusterpresslingen von Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ hat sich herausgestellt, dass noch 2 Elektronen eine Art „Clustervalenzorbital“ besetzen^[62, 63]. Durch diese beiden „letzten metallischen“ Elektronen werden Eielektronenübergänge (SET, **S**ingle **E**lectron **T**unneling) zwischen benachbarten Teilchen ermöglicht. Aus diesem Grund wird dieser Cluster auch oft als „letztes Metall“ bezeichnet^[43].

Allgemein ist die Besetzung elektronischer Zustände von der Größe der Teilchen und der vorherrschenden Temperatur abhängig.

Wird das elektronische Verhalten eines 17 nm großen Pd-Kolloids, das aus Hunderttausenden von Atomen besteht, in Form einer Strom-Spannungskurve aufgezeichnet (Abb. 2-19), so zeigt diese bei Raumtemperatur den erwarteten, linearen Verlauf für ein Bulkmetall (Ohm'sches Verhalten). Bei 4 K hingegen zeigt sich eine so genannte Coulomb-Blockade (Energiebarriere der Kapazität), die ein Zeichen für einen SET-Prozess ist.

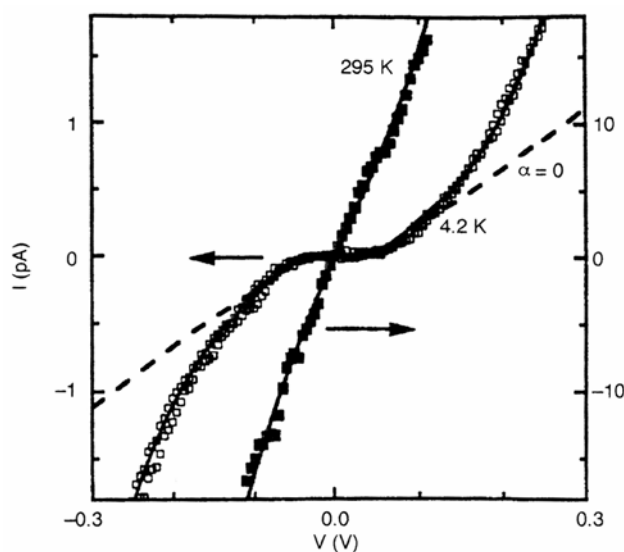


Abb. 2-19: Strom-Spannungscharakteristik eines 17 nm-Pd-Kolloids bei 4 und 295 K^[64]

Verkleinert man nun die Teilchengröße bis auf diejenige von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ (1,4 nm), so müßte dieser Vorgang auch schon bei Raumtemperatur ablaufen, was auch der Fall ist, wie an der in Abbildung 2-20 gezeigten Strom-Spannungskurve zu erkennen ist.

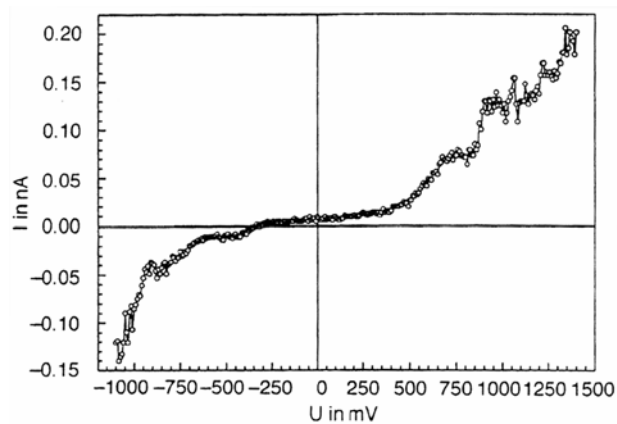


Abb. 2-20: Strom-Spannungskurve von Au_{55} -Clustern bei 295 K^[64]

Aus ortsaufgelösten STS-Messungen (**S**canning **T**unneling **S**pectroscopy) bei 7 K konnte eine Feinstruktur der Coulomb-Blockade erhalten werden. Durch die Auftragung der Ableitung dI/dV gegen die Tunnelspannung (Abb. 2-21) ergeben sich Leitfähigkeitssignale, die die elektronischen Energieniveaus im Clusterkern anzeigen. Die in der Abbildung 2-21 dargestellten Kurven a und b zeigen diese Energieniveaus an zwei unterschiedlichen Stellen im Au_{55} -Cluster, direkt am Clusterkern und auf der Ligandhülle.

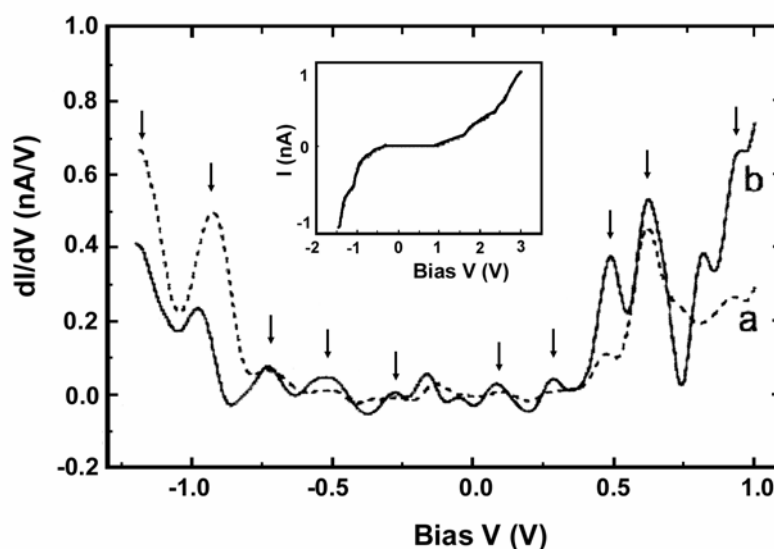


Abb. 2-21: Tunnel-Spektrum (dI/dV vs V) von Au_{55} -Clustern bei 7 K^[65]

SET-Prozesse zwischen benachbarten Teilchen laufen im Falle des Au_{55} -Clusters im angeregten Zustand ab, da im Grundzustand die Energiebarriere der Kapazität, die Coulomb-Barriere, zu groß ist. Solange sich der Cluster im Grundzustand befindet, sind die

Valenzelektronen im Clusterkern lokalisiert. Obwohl benachbarte Cluster durch eine isolierende Ligandhülle voneinander getrennt sind, können Elektronen im ersten angeregten Zustand von einem Teilchen zum nächsten tunneln (Abb. 2-22), weil der Durchmesser des Clusterkerns der *de Broglie*-Wellenlänge des Elektrons entspricht und die Energie des angeregten Elektrons die Coulomb-Barriere übersteigt.

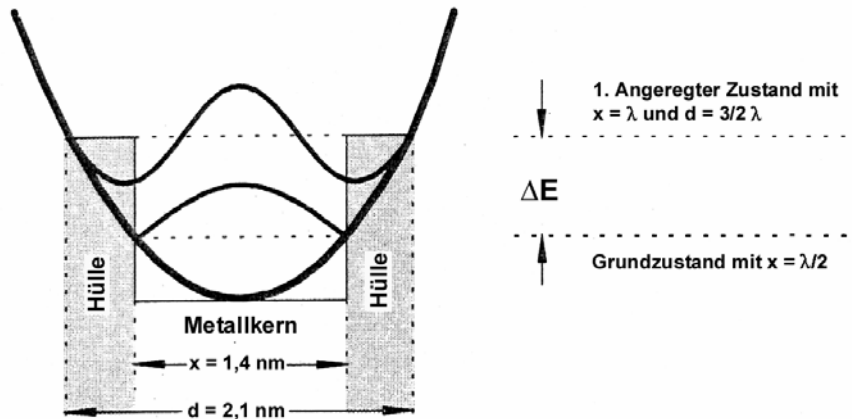


Abb. 2-22: Energiepotentialdiagramm für einen Au_{55} -Cluster, Voraussetzung für SET

Seit seiner Entdeckung hat sich der „Single Electron Tunneling“-Effekt als fundamentales Konzept für die Miniaturisierung in mikroelektronischen Bauteilen herausgestellt. Darüber hinaus wird auch die Verwirklichung einfacher Devices für „Ein-Elektronen-Logik“ möglich. Wenn es gelingt, diese Teilchen in geordneter Art und Weise zu organisieren, erlauben sie SET-Prozesse, die für nanoelektronische Anwendungen bahnbrechende Bedeutung haben können.

Nanocluster besitzen ein außergewöhnliches Anwendungspotenzial in den Bereichen Quantencomputer, chemische Sensoren, Diodenmaterial für LED's, Lithographie, Flachbildschirmtechnologie und natürlich in der Katalyse. Die Verwendung von geordneten Clusterarrays für die Entwicklung einer neuen Computergeneration würde zu einer Kapazitätssteigerung elektronischer Speicher im Bereich von 10^5 bis 10^6 im Vergleich zum gegenwärtigen Stand der Technik führen^[42].

2.2.3 2D-Cluster-Anordnungen auf festen Substraten

Die Verwendung von Metallclustern als „Building Blocks“ in Nanodevices, wie etwa Ein-elektronen-Transistoren, Computern neuer Generationen bis hin zu neuronalen Netzwerken scheitert bisher an ihrer Anordnung in Form definierter Strukturen und am Problem der Adressierbarkeit. Dieses Problem konnte für Quanten-dot-Laser bereits gelöst werden^[66].

Dreidimensionale Arrangements können leicht in Kristallen oder Pellets realisiert werden, allerdings sind die Vorgänge in 3D-Nanopartikeln von sehr komplexer Natur. Die Verwendung von zweidimensionalen Arrangements auf geeigneten Substraten sollte Untersuchungen an ausgewählten Systemen erleichtern.

Eine wichtige Voraussetzung für zwei- oder gegebenenfalls auch eindimensionale Anordnungen von Nanopartikeln, um deren Einsatz als Quantenpunkte oder Quantendrähte in der Nanoelektronik zu ermöglichen, ist die Separation voneinander durch inerte Ligandhüllen. Besonders interessant ist dabei die Möglichkeit der Variation der Schichtdicke der Ligandhüllen, die zu unterschiedlichen Abständen zwischen den Teilchen führt.

Es kann eine generelle Unterscheidung zwischen Anordnungen getroffen werden, die aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zustande kommen und solchen, die sich über kovalente Wechselwirkungen ausbilden^[43].

Whetten et al. benutzte zweidimensionale Spacer-Moleküle, die auf glatten Oberflächen zu geordneten zweidimensionalen Netzwerken ohne chemische Bindungen zwischen Partikeln und Substrat führten^[67].

Die Organisation von Clustern auf festen Substraten gelingt über chemische Wechselwirkungen zwischen den Clustern und dem Substrat durch Verwendung aktivierter Oberflächen^[68]. Diese können erhalten werden, indem zunächst die Konzentration der auf Substraten wie Quarz, Silizium oder Glas vorhandenen OH-Gruppen erhöht wird. In einem zweiten Schritt wird das vorbehandelte Substrat durch geeignete bifunktionelle Linker-Moleküle mit einer SAM belegt. Diese Linker-Moleküle können durch die Ausbildung von z. T. starken kovalenten Bindungen oder einfachen Säure-Base-Wechselwirkungen Metallcluster aus Lösungen chemisorbieren^[69].

Aktivierte Silizium- und Quarzglasoberflächen bilden bei Behandlung mit $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ unter Abspaltung von Methanol Monolagen aus Thiol-funktionalisierten Silanen. Bei Wechselwirkung dieser Substrate mit wässrigen Goldcluster- oder Goldkolloid-Lösungen bilden sich starke Au-S-Bindungen zwischen den Linkern und den Metallpartikeln aus (Abb. 2-23 a).

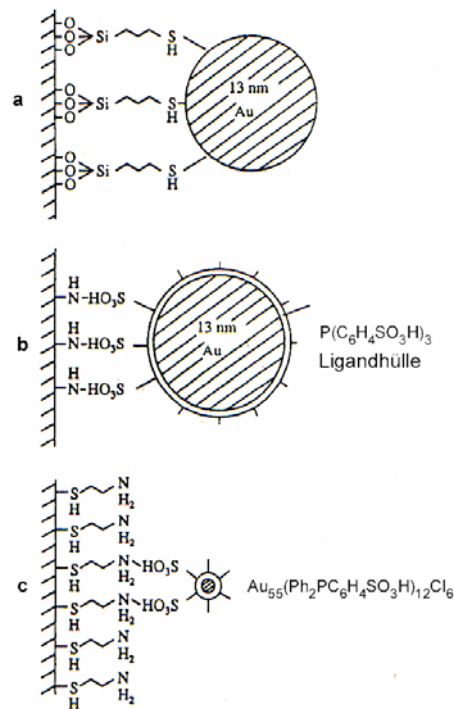


Abb. 2-23: Möglichkeiten der Fixierung von Goldkolloiden und Goldclustern auf unterschiedlichen Substratmaterialien^[69]

Zur Modifizierung von Glimmeroberflächen werden diese mit einem dünnen Polymerfilm, bestehend aus Poly(ethylenimin) (PEI), beschichtet. Die Erzeugung dicht belegter Metallpartikel-Monoschichten erfolgt ebenfalls durch Selbstorganisation von Polyelektrolyten^[70], konkret über die Säure-Base-Wechselwirkung der NH-Gruppe des Imins mit den SO₃H-Funktionen der Kolloide^[69] (Abb. 2-23 b). Über diese Wechselwirkung war es möglich, Au₅₅-Cluster auf Glimmeroberflächen zu organisieren. Es konnten allerdings nur partiell geordnete Bereiche mit kurzen Reichweiten beobachtet werden^[71].

Die Beschichtung von PEI-modifizierten Kohlenstoff-beschichteten Kupfer-TEM-Grids mit einer Au₅₅-Cluster-Monolage (Au₅₅(PPh₂C₆H₄SO₃H)₁₂Cl₆) durch einen „Self-Assembly“-Prozess hat zu hochgeordneten hexagonalen und quadratischen Schichten geführt^[72]. Allerdings ist diese Technik besonders in Verbindung mit dem verwendeten Substrat von zu vielen äußeren Faktoren beeinflusst, als dass sie sich als Routinemethode etablieren könnte. Verbessert wurde diese Vorgehensweise durch die Verwendung amphiphiler Additive^[73]. Die Ausbildung von Monolagen, bestehend aus Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆, fand zwar ebenfalls durch einen „Self-Assembly“-Prozess statt, allerdings an der Phasengrenzfläche eines Zwei-Phasen-Systems aus Dichlormethan und Wasser. Angewendet wurden einerseits Dichlormethan-lösliche Polymere, die sich in derselben Phase befinden wie die Cluster, und andererseits wasserlösliche Additive, die sich an der Phasengrenzfläche organisieren. Die besten Ergebnisse wurden mit Poly(paraphenylenethinyl) (PPE) erhalten, das eine steife Struktur

besitzt und dafür bekannt ist, die Bildung geordneter Strukturen zu unterstützen, da es sich auf Oberflächen dicht packt^[74].

Eine weitere Möglichkeit (Abb. 2-23 c) liegt in der Verwendung von Goldsubstraten, die sich leicht z. B. mit 2-Mercaptoamin beschichten lassen. Die Anbindung des bifunktionellen Linkers an das Substrat erfolgt über eine Au-S-Bindung, wohingegen die Bindung mit dem verwendeten Cluster über die zweite Funktion des Linkermoleküls mittels Säure-Base-Wechselwirkung der freien NH_2 -Gruppen mit der SO_3H -Funktion erfolgt.

Diese Art der Oberflächenmodifizierung wurde von Andres^[75] übernommen und führte zur Bindung von Monolagen, bestehend aus Dithiolen oder Isocyanothiolen. Über diese Methode war es sogar möglich, Goldpartikel über Thiol-funktionalisierte DNA-Nukleotide anzubinden^[76].

Die Verwendung der Langmuir-Blodgett-Technik für die Generierung geschlossener und teilweise geordneter Au_{55} -Cluster-Monolagen ist bereits eine gängige Methode^[77, 78, 79]. Zur Verfügung stehen die wasserunlöslichen Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ und $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS})_{12}\text{Cl}_6$, die an der Luft-Wasser-Grenzfläche gespreitet werden. Durch Komprimieren der Filme konnten geschlossene Monolagen, sogar z. T. mit kurzreichweitiger Ordnung auf unterschiedliche Substrate übertragen werden. AFM-Aufnahmen zeigen Monolagen, deren Schichtdicke im Falle des Triphenylphosphan-funktionalisierten Clusters mit den berechneten Werten korreliert.

Allgemein kann die fehlende Ordnung der Clustermonolage der zu geringen Qualität des verwendeten Substrates in Bezug auf die Oberflächenrauheit oder den zu starken chemischen Wechselwirkungen zwischen der funktionalisierten Oberfläche und den Clustern zugeschrieben werden. Es wird davon ausgegangen, dass zweidimensionale Ordnung nur auftritt, wenn die Teilchen eine gewisse Mobilität aufweisen, um sich zu organisieren.

Andres hat in Versuchen mit nicht-kovalent gebundenen Kolloiden zeigen können, dass sich diese zu zweidimensionalen geordneten Schichten anordnen, im Gegensatz zu solchen, die auf Oberflächen chemisorbiert waren^[75].

-
- [1] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155-158.
- [2] M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934-955.
- [3] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Les Dendrimères*, Eds. Club ECRIN, Paris **1998** Chap. 1, p 25.
- [4] H.-K. Chow, T.K.-K. Mong, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8543-8660.
- [5] D. K. Smith, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3797-3798.
- [6] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons*, Wiley VCH Weinheim, 1. Auflage, **2001**, 36.
- [7] K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1084.
- [8] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845-880.
- [9] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons*, Wiley VCH Weinheim, 1. Auflage, **2001**, 24.
- [10] C. Galliot, C. Larré, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Science* **1997**, *277*, 1981-1984.
- [11] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Topics in current chemistry*, Vol. 197, Springer Verlag Berlin, **1998**, S. 80-124.
- [12] O. Rossell, M. Seco, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Gold Bulletin* **2001**, *34* (3), 88-94.
- [13] M. Slany, M. Bardaji, M.-J. Casanove, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9764-9765.
- [14] L. Brauge, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, S. Slomkowski, M. Wolszczak, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5599-5606.
- [15] C. Larré, D. Bressolles, C.-O. Turrin, B. Donnadieu, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13070.
- [16] C. Larré, B. Donnadieu, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4029-4030
- [17] V. Maraval, R. Laurent, B. Donnadieu, M. Mauzac, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2499-2511.
- [18] Dissertation V. Maraval, CNRS LCC, Toulouse, **2000**.
- [19] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8405.
- [20] S. C. Zimmermann, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S.V. Kolotuchin, *Science* **1996**, *271*, 1095-1098.
- [21] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwier, B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.* **25** (**2000**) 987-1041.
- [22] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Crédit, J. M. J. Fréchet *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12, 12-20.

- [23] R. Roy, J. M. Kim, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 380-384, (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 369-72).
- [24] V. J. Catalano, N. Parodi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 537.
- [25] Dr. Shyam Vyas, Materials Science, die gezeigte Simulation wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [26] A. P. Umali, E. E. Simanek, *Org. Lett.* Vol. 5, No. 8, **2003**.
- [27] B. Qualmann, M. M. Kessels, H.-J. Musiol, W. D. Sierralta, P. W. Jungblut, L. Moroder, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 970-973.
- [28] H.-J. Weinmann, W. Ebert, B. Misselwitz, B. Radüchel, H. Schmitt-Willich, J. Platzek, *Eur. Radiol.* **1997**, *7*, 196.
- [29] H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 279-293.
- [30] J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and other dendritic polymers*, Wiley VCH, Weinheim, **2001**.
- [31] M. L. Mansfield, *Polymer* **37**, 3835 (1996).
- [32] V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 253-257.
- [33] S. S. Sheiko, A. M. Muzafarov, R. G. Winkler, R. G. Getmanova, E. V. Eckert, G. and P. Reineker, *Langmuir* **13**, 4172 (**1997**).
- [34] H. Tokuhisa, M. Zhao, L. A. Baker, V. T. Phan, D. L. Dermody, M. E. Garcia, R. F. Peez, R. M. Crooks, T. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4492 - 4501.
- [35] M. Zhao, H. Tokuhisa, R. M. Crooks, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2596, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2708-2710.
- [36] A. Hierlemann, J. K. Campbell, L. A. Baker, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5323-5324.
- [37] Y. Liu, M. Zhao, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8720-8721.
- [38] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988-3989.
- [39] H. Tokuhisa, R. M. Crooks, *Langmuir*, **1997**, *13*, 5608.
- [40] B. Miksa, S. Slomkowski, M. M. Chehimi, M. Delamar, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade *Colloid Polym Sci*, **1999**, *277*, 58-65.
- [41] Doktorarbeit D. Pointu, Universität Strasbourg Louis Pasteur, **2002**.
- [42] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709-1727.
- [43] G. L. Hornyak, G. Schmid, *Current opinion in solid state & materials science* **1997**, *2*, 204-212.
- [44] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 417.
- [45] P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.* **1979**, *109*, 225.
- [46] G. Schmid, *Endeavour*, New Series, **1990**, *14*, 172-178.
- [47] G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, *Angew. Chem.* **1998**, *101*, 6, 772-773.

- [48] J. D. Aiken III., R. G. Finke, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1999**, *145*, 1-44.
- [49] G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35**, **1987**, *3*, 249-254.
- [50] M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolyarov, I. I. Moiseev, V. I. Likholobov, D. I. Kochubey, A. L. Chuvilin, V. I. Zaikowsky, K. I. Zamaraev, G. I. Timofeeva, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 937.
- [51] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, S. Martinengo, W. M. Anker, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 859.
- [52] G. Schmid, R. Boese, R. Pfeil, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634.
- [53] G. Schmid, W. Huster, *Z. Naturforsch. B* **41**, **1986**, 1028.
- [54] G. Schmid, *Clusters and Colloids: From theory to applications*, VCH Weinheim, New York, **1994**.
- [55] G. Schmid, Metallcluster, *Chemie in unserer Zeit* **1988**, *3*, 85-92.
- [56] G. Nimtz, P. Marquardt, H. Gleiter, *J. Cryst. Gr.* **1988**, *86*, 66.
- [57] M. C. Fairbanks, R. E. Bensfield, R. J. Newport, G. Schmid, *Solid State Chem.* **1990**, *73*, *6*, 431-436.
- [58] R. E. Bensfield, J. A. Creighton, D. G. Eadon, G. Schmid, *Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters* **1989**, *12*, 533-536.
- [59] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigle, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Science* **2002**, *297*, 1533-1536.
- [60] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigle, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 276401-1.
- [61] M. Hermann, U. Kreibitz, G. Schmid, *Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters* **1993**, *26*, 1-3.
- [62] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 250.
- [63] G. Schön, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 101; G. Schön, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 202.
- [64] G. Schmid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1077-1082.
- [65] H. Zhang, G. Schmid, U. Hartmann, *Nano Letters*, **2003**, *3*, 305.
- [66] D. Bimberg, M. Grundmann, *Quantenpunkt Laser, Spektrum der Wissenschaft* **1996**, *11*, 64-68.
- [67] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landmann, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 428.
- [68] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.

- [69] G. Schmid, S. Peschel, T. Sawitowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 719.
- [70] G. Decher, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 793.
- [71] G. Schmid, S. Peschel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 13, 1568-1569.
- [72] G. Schmid, M. Bäumle, N. Beyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1, 181-183.
- [73] G. Schmid, N. Beyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 835.
- [74] T. Sawitowski, S. Franzka, N. Beyer, M. Levering, G. Schmid, *Adv. funct. Mater.* **2001**, 11, 3, 169-173.
- [75] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, 273, 1690.
- [76] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storkoff, *Nature* **1996**, 382, 607.
- [77] L. F. Chi, S. Rakers, M. Hartig, H. Fuchs, G. Schmid, *Thin solid films* **1998**, 327-329, 520-523.
- [78] L. F. Chi, S. Rakers, M. Hartig, M. Gleiche, H. Fuchs, G. Schmid, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2000**, 171, 241-248.
- [79] O. Vidoni, T. Reuter, V. Torma, W. Meyer-Zaika, G. Schmid, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3188.

3 Beschreibung der Ergebnisse: Präparation von Dendrimer-Cluster-Schicht-Systemen an Oberflächen

Erklärtes Ziel der Arbeit ist die Beschichtung von Oberflächen mit Thiol-substituierten Dendrimeren, auf denen Cluster abgelegt und hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber ihrer Dendrimer-Unterlage untersucht werden sollen.

3.1 Zwei-Phasen-System

Aus den vorangegangenen Arbeiten von N. Beyer^[1] ist bekannt, dass sich zweidimensional geordnete Clusterarrangements an der Phasengrenzfläche eines Zwei-Phasen-Systems bestehend aus Wasser und Dichlormethan, mittels Hilfsstoffen darstellen lassen^[2]. Dieses System zeichnet sich durch einen besonders einfachen Versuchsaufbau aus, der in Abbildung 3-1 gezeigt ist.

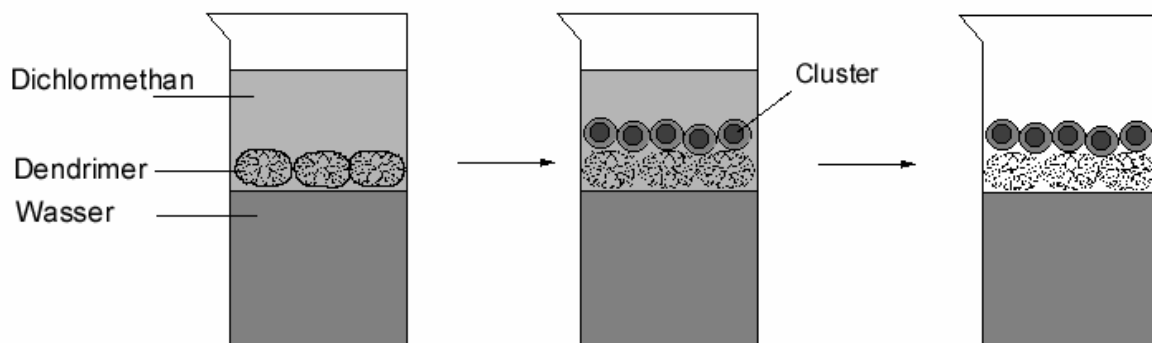


Abb. 3-1: Versuchsaufbau Zwei-Phasen-System

Für die zweidimensionale Anordnung von Clustersystemen sind absolut flache Oberflächen nötig. Die Phasengrenzfläche eines aus zwei Flüssigkeiten bestehenden Zwei-Phasen-Systems erfüllt diese Voraussetzung.

Die Besonderheit dieses Systems besteht in den invertierten Phasen, da das Lösungsmittel mit der höheren Dichte, hier Dichlormethan, die obere Phase bildet. Dichlormethan ist allerdings nicht für die Ausbildung der Monolage verantwortlich, da es innerhalb weniger Sekunden verdunstet, sondern die Wasserphase^[1, 2].

Für die Präparation des Zwei-Phasen-Systems wird ein geeignetes Glasgefäß mit Wasser gefüllt und eine Dichlormethan-Lösung mit einem Hilfsstoff so auf die Oberfläche getropft, dass sie oben aufschwimmt. Die verwendeten Volumina führen nicht zum vollständigen Aufspreiten des Lösungsmittels auf der Oberfläche, sondern bilden eine Flüssigkeitslinse im

tiefsten Punkt des konkaven Wasser-Meniskus. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, bringt man in derselben Art eine Lösung mit Clustern in Dichlormethan auf. Durch den Hilfsstoff, in diesem Fall den Dendrimer, werden dem Cluster genügend aktive Stellen für dessen Anordnung auf der Oberfläche zur Verfügung gestellt. Die Wechselwirkungen zwischen Dendrimer und Cluster sollten so stark sein, dass einerseits die Cluster aus der Lösung fixiert werden können, diese aber andererseits noch ausreichend Mobilität besitzen, um sich auf der Oberfläche zu einer dicht gepackten Lage zusammen zu finden^[2, 3]. Die Übertragung der so gebildeten Filme auf kohlenstoffbeschichtete Kupfergrids zur Charakterisierung durch TEM geschieht durch vertikales Eintauchen in die Wasserphase und Herausziehen nach dem vollständigen Abdampfen des Lösungsmittels.

Der Nachteil dieses Zwei-Phasen-Systems liegt in den geringen verwendbaren Volumina. Es kann maximal eine Fläche von 1 cm² mit Lösungsmittel bedeckt werden, was einem Volumen von ungefähr 0,5 mL entspricht. Der Versuch, größere Mengen zu verwenden, scheitert an der Tatsache, dass das Lösungsmittel, der Schwerkraft folgend, nach unten durchtropft.

Eine Grundvoraussetzung, um geordnete Monolagen zu erhalten, ist das Arbeiten in absolut fettfreien Glasgeräten. Ansonsten wird die Bildung von Monolagen nicht beobachtet.

Erste Vorversuche in der Diplomarbeit^[4] haben bereits die Übertragbarkeit dieser Technik auf das hier zu verwendende Dendrimer-Cluster-System gezeigt. Es konnte die Bildung kleiner Clusterinseln (Abb. 3-2) beobachtet werden.

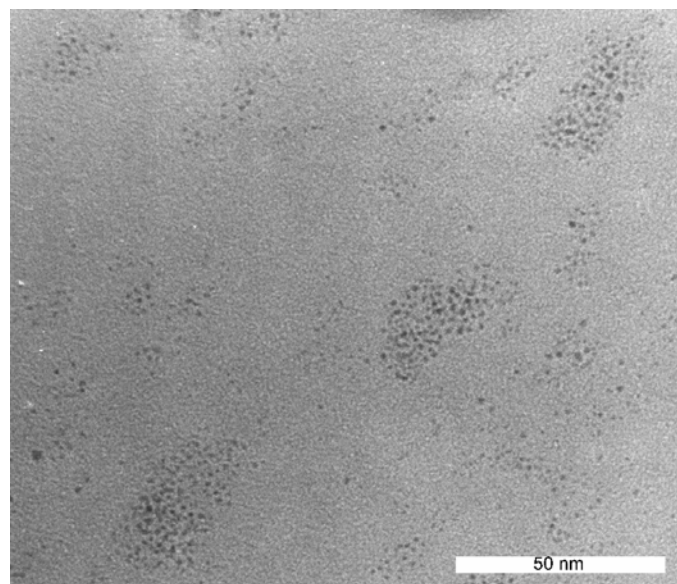


Abb. 3-2: Clusterinseln (TEM-Aufnahme)

Dieser Ansatz wurde zunächst weiter optimiert, um größere mit Clustern bedeckte Bereiche zu erhalten und führte zu den in Abbildung 3-3 gezeigten Ergebnissen.

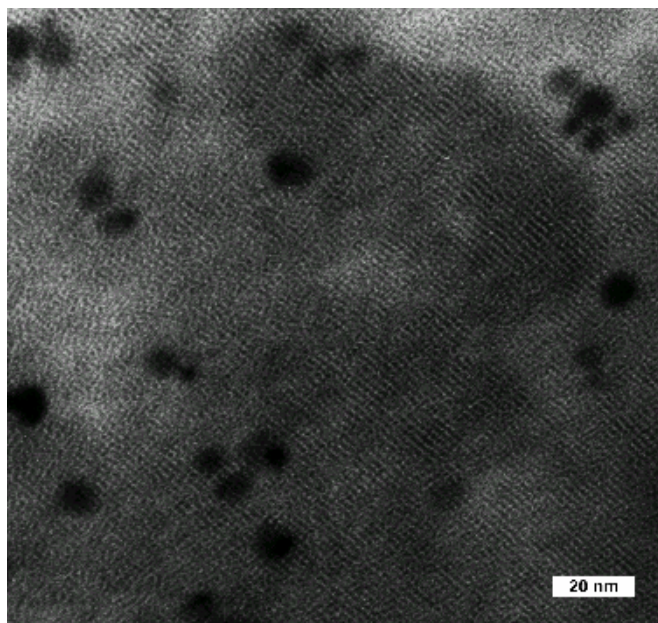


Abb. 3-3: Hexagonal geordnete Cluster-Monolage (TEM-Aufnahme)

Die TEM-Aufnahme zeigt einen Ausschnitt aus einer Monolage, bestehend aus $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clustern auf einer Dendrimer-Schicht, die über einen Bereich von 150×150 nm geordnet ist. Bei den größeren Partikeln, die in der Aufnahme zu erkennen sind, handelt es sich höchstwahrscheinlich um kolloidale Assoziate. In diesen zweidimensionalen Kristallen ordnen sich die Cluster in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung an. Die aus dem Originalnegativ errechnete FFT (Fast Fourier-Transformation)^[5] (Abb. 3-4 b) bestätigt die Symmetrie der Schicht durch die sechs Maxima der Reflexe und die hohe Ordnung dieser zweidimensionalen Kristalle. Es werden Reflexe bis zur zweiten Ordnung beobachtet. Die erhaltenen Gitterparameter entsprechen mit 1,94 nm den bekannten Werten für den ligandgeschützten Cluster.

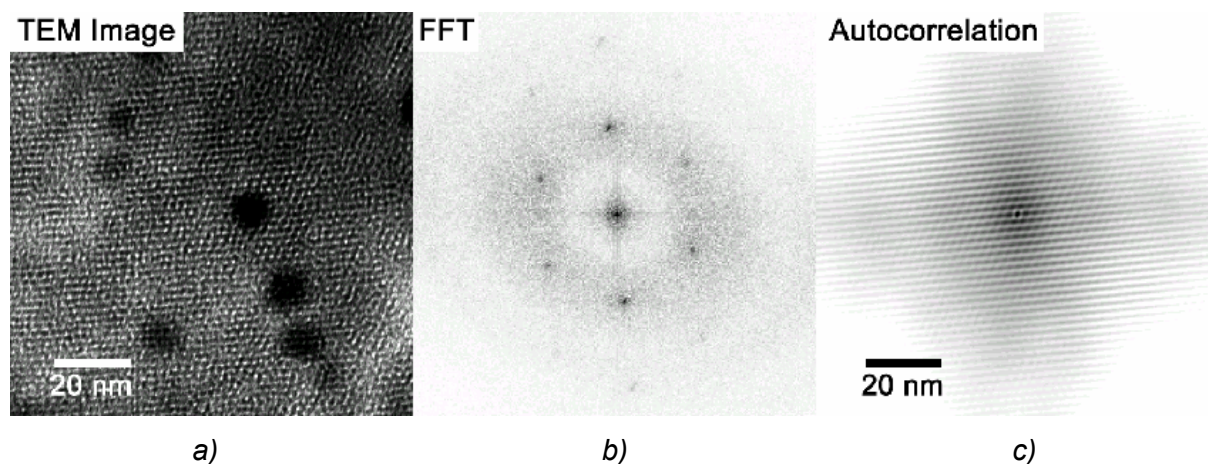


Abb. 3-4: a) Geordnete Clustermonolage (Ausschnitt), b) FFT, c) Autokorrelation

Durch die Erweiterung der FFT, die Autokorrelation (Abb. 3-4 c), wurde die Selbstähnlichkeit der Struktur überprüft. Die aus der FFT erhaltenen Gitterparameter werden dahingehend

geprüft, ob sie über den gesamten analysierten Bereich Gültigkeit besitzen. Für die hohe Ordnung der Struktur sind die bis zu den linken und rechten Rändern andauernden Intensitäten signifikant.

Diese Struktur erweist sich als außerordentlich stabil. Nach mehrmonatiger Lagerung an Luft konnten dieselben Kristallbereiche unverändert vorgefunden werden.

Die Reproduzierbarkeit der Struktur ist allerdings nicht befriedigend. Das einzuhaltende Konzentrationsfenster ist sehr eng. Die Kontrolle weiterer Umgebungsparameter, wie etwa der Temperatur, stellt eine zusätzliche Problemquelle dar.

Eine Erklärung für die mangelnde Reproduzierbarkeit kann die schlechte Benetzung des hydrophoben Kohlenstoff-TEM-Grids durch die Dendrimer-Schicht respektive die Dichlormethan-Lösungen sein.

Die hier angewendete Methode, Dendrimer- und Cluster-Monolagen an der Phasengrenzfläche eines Zwei-Phasen-Systems anzuordnen und auf ein Substrat zu übertragen, ist nicht hinreichend zuverlässig reproduzierbar und eignet sich daher für weitere Untersuchungen nicht.

Aus der mangelhaften Reproduzierbarkeit des Systems ergibt sich die grundsätzliche Frage nach der Anordnung der Dendrimer-Monolage unter den Clustern. Um Informationen über das Verhalten von Dendrimer-Monolagen in Kontakt mit Oberflächen zu erhalten, wurde deshalb zunächst nur die Bildung von Dendrimer-Monolagen auf festen Substraten untersucht und mittels Rastersondenmikroskopie dokumentiert. Dazu wurde auf andere Techniken zur Präparation von dünnen Filmen zurückgegriffen, die in den Kapitel 3.2 bis 3.4 vorgestellt werden.

3.2 Langmuir-Blodgett-Technik

3.2.1 Allgemeine Überlegungen zur Präparation und Charakterisierung von Dendrimer-Filmen auf festen Substraten

Eine Voraussetzung für die mikroskopische Charakterisierung eines Dendrimer-Cluster-Systems auf einem geeigneten festen Substrat mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) im Tapping Mode^[6-10] ist das Vorhandensein einer Dendrimer-Monolage als unterste Schicht. Die Literatur^[11-15] definiert eine Monolage als eine Ansammlung von Dendrimern, die stochastisch auf einer Oberfläche verteilt sein können. Bei dieser Definition steht die Schichtdicke des Filmes im Vordergrund. Für die vorliegende Aufgabenstellung muss deshalb präzisiert werden, dass eine geschlossene Monolage benötigt wird, also ein

durchgehend geschlossener Dendrimer-Film. Diese Notwendigkeit ergibt sich aus der folgenden Tatsache:

Der verwendete Dendrimer G_C4-SH hat in Lösung einen Durchmesser von 7-8 nm. Da es sich bei diesen Makromolekülen um sehr flexible Strukturen handelt, können Dendrimere bei Kontakt mit einer Oberfläche in der in Abbildung 3-5 gezeigten Art verformt werden.

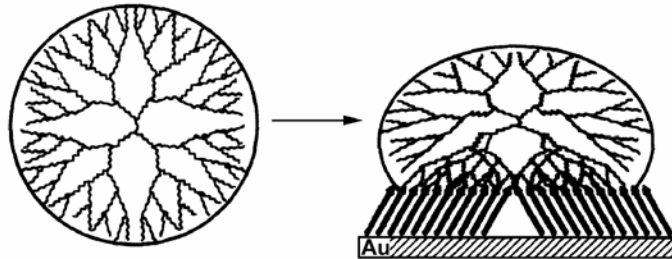


Abb. 3-5: Verformung von Dendrimeren auf Oberflächen^[16]

Der Dendrimer kann unter den jeweiligen äußeren Umständen, wie z. B. die Benetzung des Substrates oder die unterschiedlich starken elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Substrat, eine bis zu 70 % geringere Höhe aufweisen^[16]. Im AFM kann er nur noch als ellipsoides Gebilde mit einer Höhe von 2-3 nm abgebildet werden. Im Falle des in der Literatur ausführlich untersuchten PAMAM-Dendrimers (Poly(amidoamin)), der Amino-Gruppen auf seiner Oberfläche trägt, ist eine Verformung mit einem Achsenverhältnis von 1:3-6 in Abhängigkeit vom unterliegenden Substrat beobachtet worden^[17]. Verantwortlich für die komprimierten Dendrimer-Filme können starke attraktive Kräfte zwischen den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Dendrimers und der Substratoberfläche, kurzreichweitige van-der Waals-Kräfte oder langreichweitige Kapillarkräfte sein. Ein weiterer zu beachtender Punkt für den Grad der Deformation ist die Größe und damit die Generation eines Dendrimers. Mit zunehmender Größe wird die Struktur immer dichter und stützt sich selbst. Bei niedrigen Generationen kann noch von einer recht „offenen“ Struktur des Dendrimers gesprochen werden, die wesentlich leichter deformierbar ist. Im AFM präsentiert sich der Dendrimer als „weiches“ Material^[18]. Der Deformationsgrad ist demnach ein Zusammenspiel aus Beweglichkeit (Rigidität) der dendritischen Struktur und den Oberflächenenergien aus den Wechselwirkungen zwischen dem Dendrimer und dem jeweiligen Substrat.

Die Oberflächenmorphologie kann beim Abscannen weicher Proben durch die AFM-Spitze beeinflusst und somit verändert werden, selbst wenn das Gerät im Tapping Mode verwendet wird. Inwieweit die Spitze mit dem weichen Material interagiert, ist bis heute noch ungeklärt^[19]. Diese Tatsachen gehen aus Forschungsergebnissen an PAMAM-Dendrimeren

auf MICA (Glimmer) hervor, können allerdings in ihrer Essenz auf die verwendeten Dendrimere und Substrate übertragen werden.

Der zu verwendende Goldcluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ besitzt einen Durchmesser von 2,1- 2,3 nm.

Ist die Dendrimer-Schicht nicht geschlossen, können sich Cluster in die Zwischenräume setzen. Eine Unterscheidung zwischen Dendrimer und Cluster ist in diesem Fall über topographische Informationen nicht mehr exakt möglich. Auch die Verwendung des Phasen-Kontrast-Modus des Rasterkraftmikroskops, bei dem im Tapping-Mode die Phasenverschiebung der zur Schwingung angeregten Sondenspitze abhängig von unterschiedlichen Materialeigenschaften zur Abbildung führt, kann eine Unterscheidung nicht liefern. Des Weiteren besitzen die verwendeten AFM-Spitzen einen Standarddurchmesser von 20 nm. Die diskrete Abbildung eines einzelnen Clusters in seiner lateralen Ausdehnung auf einer Dendrimer-Schicht ist keinesfalls möglich. Denn sobald Strukturen kleiner sind als die abrasternde Sonde, wird die Geometrie der Spitze und nicht die Topographie der Oberfläche abgebildet. Außerdem muß immer die Wechselwirkung der AFM-Spitze mit dem untersuchten Material, in diesem Falle der Ligandhülle des Clusters, bedacht werden, die zu abweichenden Ergebnissen bei der Höhenbestimmung führen kann^[20].

Alle zu verwendenden Substrate müssen aufgrund der dargelegten Gegebenheiten atomar glatt sein. Liegt die Oberflächenrauheit im Größenbereich der verformten Dendrimere (zwischen 2-3 nm), ist eine Unterscheidung der Dendrimere vom Substrat anhand topographischer Informationen nicht möglich. Darüber hinaus ist bekannt, dass die Anordnung von zweidimensionalen Cluster-Monolagen nur auf absolut glatten Oberflächen, also in Abhängigkeit von der Qualität des unterliegenden Substrates, stattfindet^[2,3].

Als die geeignetsten Substrate bezüglich der geforderten Oberflächenrauheit und der Benetzbarkeit durch die verwendeten Dendrimer- bzw. Cluster-Lösungen (in Dichlormethan) erwiesen sich Glas-Substrate (Abb. 3-6) und Silizium-Wafer (Abb. 3-7). Es konnte für die verwendeten Glassubstrate eine Oberflächenrauheit von $R_a \sim 0,2$ nm und für die Silizium-Wafer von $R_a \sim 0,5$ nm bestimmt werden. Diese Oberflächen zeichnen sich durch ihren stark hydrophilen Charakter aus. Silizium-Wafer und Glassubstrate sind an Luft mit einer dünnen SiO_2 -Schicht bedeckt.

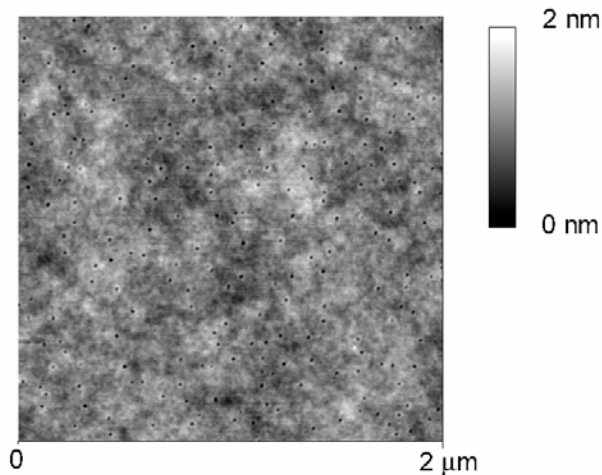


Abb. 3-6: AFM-Aufnahme Glassubstrat

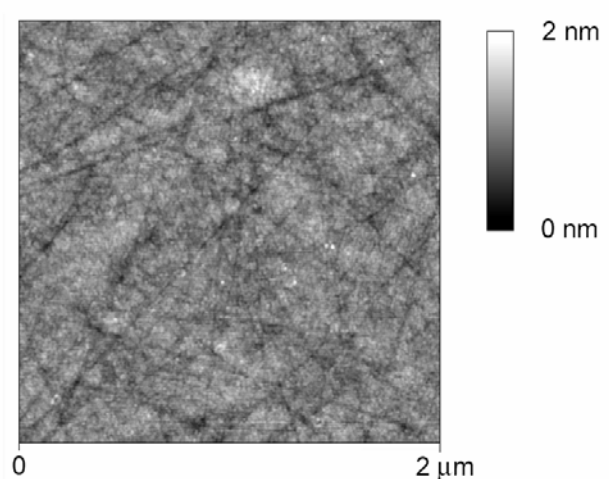


Abb. 3-7: AFM-Aufnahme Silizium-Wafer

Substrate wie HOPG (**H**ighly **O**rded **P**yrolytic **G**raphite), Glaskohlenstoff und Siliziumkohlenstoff wurden ebenfalls getestet, da sie die Anforderung an atomar glatte Oberflächen erfüllen. Allerdings war die Benetzbarkeit aufgrund der stark hydrophoben Eigenschaften der Substrate durch die Reaktionslösungen sehr schlecht, weshalb es nicht zu ihrer Verwendung kam.

3.2.2 Präparation von Dendrimer-Monolagen

Seit Mitte des 18. Jahrhunderts^[21] ist bekannt, dass sich Flüssigkeiten auf Wasseroberflächen in Form eines monomolekularen Films ausbreiten. Dieses Oberflächenphänomen macht sich die Langmuir-Blodgett-Technik zunutze. Seit Anfang der 70er Jahre wurde diese Technik besonders durch die Arbeiten von *Kuhn* entwickelt und vorangetrieben^[22]. Dies ist auch die Epoche, in der zum ersten Mal von Funktionalisierung von Oberflächen und von „Nano-Manipulation“ auf der Angströmskala die Rede^[23] ist. Bei der Methode bedient man sich einer Apparatur, die aus einem mit Wasser gefüllten Trog und einem Motor besteht, wie in Abbildung 3-8 dargestellt. Der Trog besteht im Allgemeinen aus Teflon. Durch dieses Material wird auf der Wasseroberfläche ein konvexer Meniskus erzeugt. Durch Auftropfen einer Flüssigkeit auf die Wasseroberfläche wird diese zu einer Monolage aufgespreitet. Die gebildeten monomolekularen Inseln werden mittels einer schwimmenden Barriere zu einem geschlossenen Film komprimiert und durch langsames Herausziehen eines zuvor in den Trog eingetauchten Substrates auf dieses übertragen.

Die hier angewendete Vorgehensweise ist lediglich an die Langmuir-Blodgett-Technik angelehnt, da keine Komprimierung der Schichten mittels einer schwimmenden Barriere vorgenommen wurde. Als Trogmateriale wurde Glas gewählt, da es einen konkaven Meniskus

an den Gefäßrändern erzeugt, der Film nicht über die gesamte Oberfläche verteilt und automatisch leicht komprimiert wird. Durch Auftropfen einer Dendrimer-Lösung (5-G_C4-SH) in Dichlormethan auf die Wasseroberfläche, wird erstere zu einer Monolage aufgespreitet. Nach dem Abdampfen des flüchtigen Lösungsmittels bleibt ein Skelettfilm, bestehend aus Dendrimeren, zurück. Der gebildete monomolekulare Film wird anschliessend auf ein Silizium- oder Glas-Substrat übertragen. Als Prozessparameter lassen sich die Geschwindigkeit, mit der der Träger herausgezogen wird und der Übertragungswinkel des Substrates zur Oberfläche variieren. Die Substrate werden hier mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Minute aus dem Trog herausgefahren.

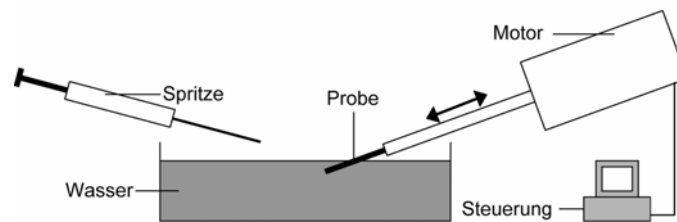


Abb. 3-8: Langmuir-Blodgett-Apparatur^[24]

Wird der Eintauchwinkel des Substrates von 90° auf 30° verkleinert, gelingt es zunehmend, geschlosseneren Schichten aufzuziehen. Abbildung 3-9 zeigt eine mit einem Eintauchwinkel von 30° übertragene Dendrimer-Schicht auf Glas. Die Schichtdicke des Films kann an den Löchern in der Schicht mit jeweils circa 2 nm bestimmt werden. Dieser Wert stimmt mit den vorherigen Überlegungen zur Anordnung von Dendrimeren auf Oberflächen unter 3.2.1 überein. Dabei ist die Schicht einheitlich hoch und kompakt. Versuche Dendrimer-Monolagen auf Silizium-Wafern abzulegen, führten zu vergleichbaren Ergebnissen.

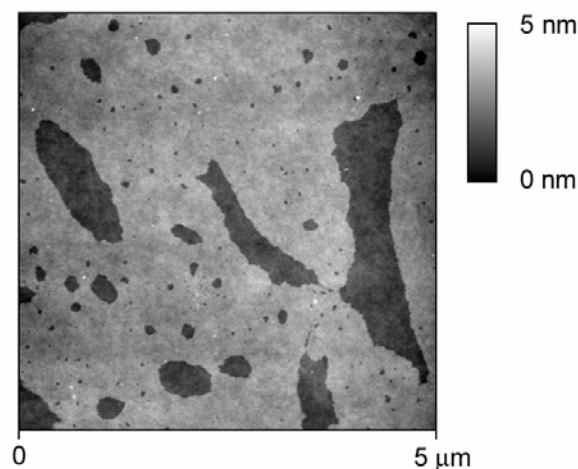


Abb. 3-9: AFM-Aufnahme einer Dendrimer-Schicht auf Glas
(30°-Winkel, hellgraue Bereiche)

Bei dem Versuch, Au₅₅-Cluster, auf einer nach diesem Verfahren auf der Wasseroberfläche präparierten Dendrimer-Monolage aufzubringen, konnte in keinem Fall die Anwesenheit von Clustern AFM-mikroskopisch nachgewiesen werden.

Da die aufgetragenen Filme auf der Wasseroberfläche nicht komprimiert werden, können sich die Cluster beim Spreiten auf der Oberfläche verteilen. Wird dann das Substrat aus dem Trog herausgezogen, werden offensichtlich nur Bereiche ohne Clusterinseln auf dieses übertragen.

Diese Beobachtung könnte den in der Literatur als „depletion forces“^[25-27] bezeichneten Kräften zugeschrieben werden. In einer Mischung aus Teilchen unterschiedlicher Größen, in diesem Falle Clustern und Lösungsmittelmolekülen, ordnen sich die größeren Teilchen aus entropischen Gründen bevorzugt am Rand des ihnen zur Verfügung stehenden Volumens an.

Bei den Versuchen wurden die Lösungen immer zentriert um das Substrat aufgetropft und dementsprechend stellte dieses immer den Mittelpunkt des abgeschöpften Bereiches dar.

Zusammenfassend kann zu diesen Experimenten gesagt werden, dass die Langmuir-Blodgett-Technik geeignet ist, um geschlossene Dendrimer-Monolagen zu erzeugen und auf ein Substrat zu übertragen. Allerdings kann keine Au₅₅-Cluster-Monolage mit der hier angewandten Art und Weise, ohne Komprimierung der Oberflächenschicht, auf einem zuvor dendrimer-beschichteten Substrat abgelegt werden.

3.3 Absenk-Technik (Surface Lowering Technik*)

3.3.1 Präparation von Dendrimer-Monolagen

Eine eigens entworfene Apparatur ermöglicht das horizontale Absenken eines Filmes auf ein Substrat. Abbildung 3-10 zeigt den Aufbau der Apparatur und den Ablauf des Ablegens einzelner Monolagen.

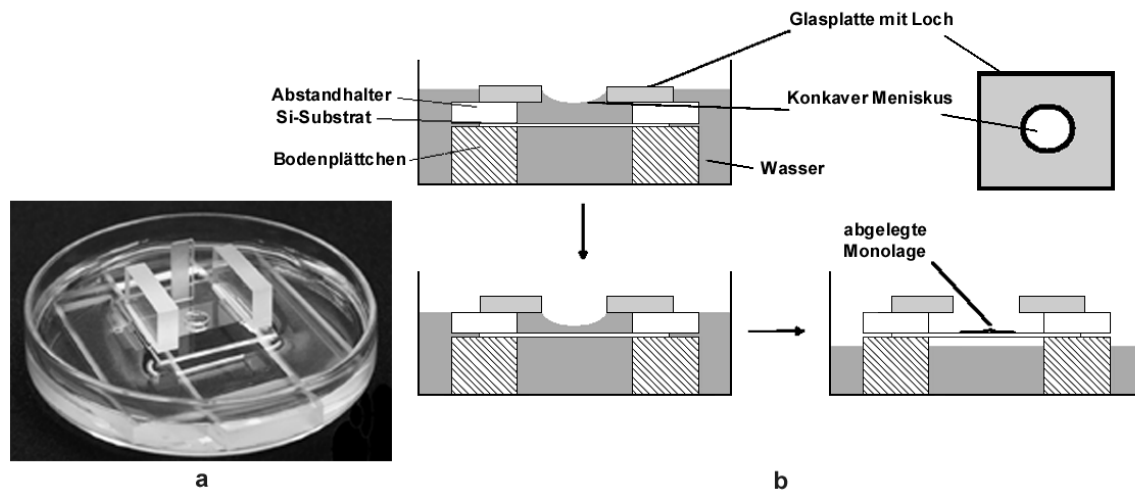


Abb. 3-10: Fotografie a) und Skizze b) der Versuchsanordnung

In einer Petrischale befinden sich zwei Bodenplatten, auf die das Substrat aufgelegt wird. Als Abstandshalter zwischen dem Substrat und einer Glasplatte mit einem zentrierten Loch (Durchmesser 5 mm) werden zwei 1 mm dünne Glasplättchen benutzt. Ist die Petrischale mit Wasser aufgefüllt, bildet sich in dem Loch ein konkaver Meniskus aus. Auf diese Wasseroberfläche tropft man eine dendrimerhaltige Dichlormethan-Lösung und lässt das Lösungsmittel verdampfen. Durch die leichte Krümmung des Meniskus wird die sich bildende Schicht im tiefsten Punkt zentriert und automatisch leicht komprimiert. Des Weiteren wird die Bewegung des Filmes während des Verdampfens aufgrund der Begrenzung durch das Loch im Vergleich zum Langmuir-Blodgett-Trog eingeschränkt. Die bei Verdampfungsvorgängen auftretenden Kräfte sind bei Schichtdicken der hier verwendeten Dimensionen nicht vernachlässigbar. Ist das Lösungsmittel abgedampft, kann durch Absenken des Wasserniveaus der Dendrimer-Film direkt auf dem Substrat abgelegt werden. Abbildung 3-11 zeigt eine AFM-Aufnahme eines $25 \mu\text{m}^2$ großen Bereiches, der mit einer Monolage bedeckt ist, die zu 99 % geschlossen ist und nur einige wenige Defekte zeigt. Diese wurden ausgenutzt, um die Höhe der Schicht mit 2,5 nm zu bestimmen. Aus den eingangs gemachten Überlegungen ergibt sich eine gute Übereinstimmung der theoretisch erwarteten und der im Experiment gefundenen Schichtdicke.

* Dissertation U. Jonas, Universität Mainz, 1996.

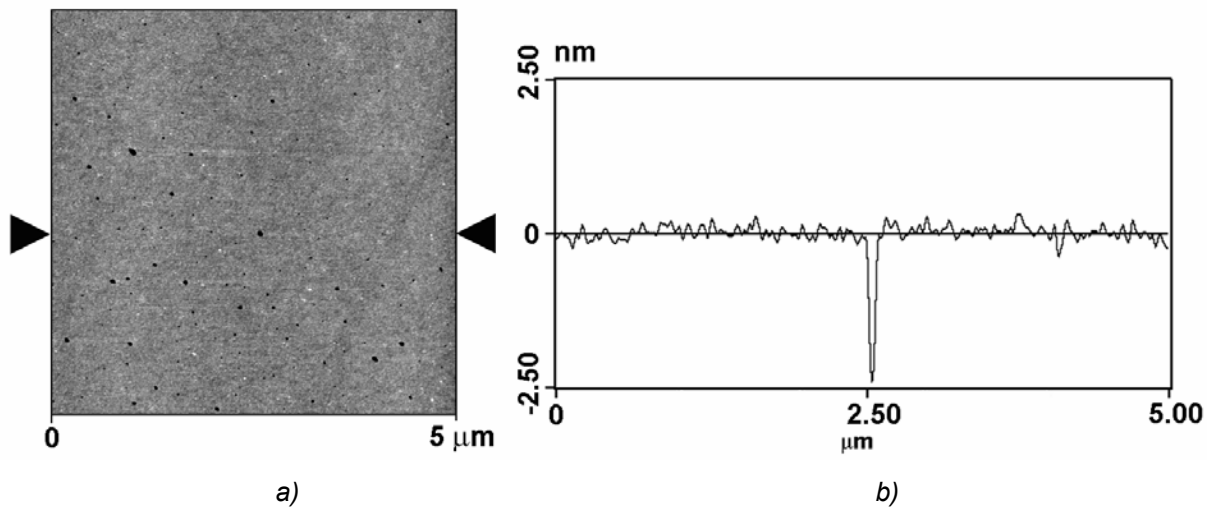


Abb. 3-11: a) AFM-Topographie,
b) Höhenprofil,
c) hochaufgelöste AFM-Aufnahme
einer Dendrimer-Lage

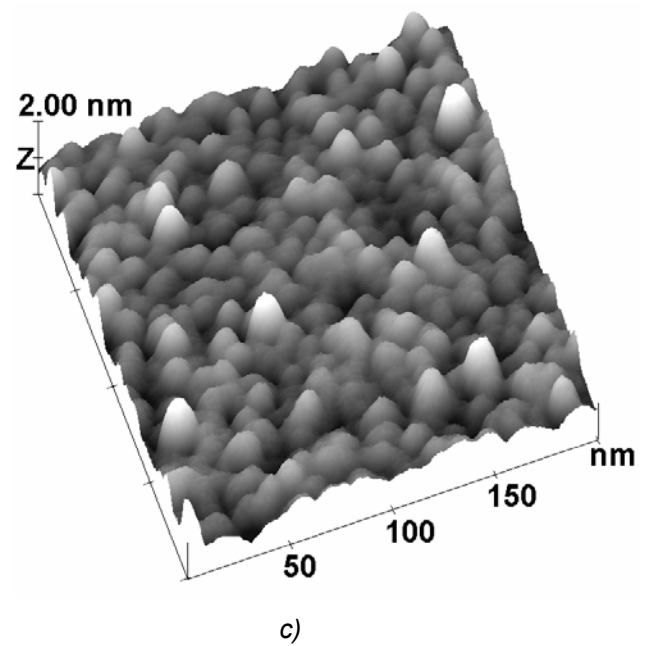


Abbildung 3-11 c) zeigt eine hochaufgelöste AFM-Aufnahme einer Dendrimer-Monolage, die verdeutlicht, dass die Dendrimere einen geschlossenen Film mit nur wenigen einzelnen höheren Teilchen bilden.

3.3.2 Ablegen von Au₅₅-Cluster-Monolagen auf Dendrimer-Schichten

Um Au₅₅-Cluster auf die Dendrimer-Schichten aufzubringen, wurden mehrere mögliche Variationen getestet.

3.3.2.1 Absenken einer Cluster-Monolage auf einen zuvor präparierten Dendrimer-Film

Nachdem die Dendrimer-Monolage auf dem Substrat abgelegt ist, wird die Petrischale wieder so weit mit Wasser aufgefüllt, bis sich der Meniskus in der zentrierten Aussparung der Glasplatte ausbildet. Ähnlich wie zuvor beschrieben, tropft man eine clusterhaltige Dichlormethan-Lösung Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ auf die Wasseroberfläche und lässt das Lösungsmittel verdampfen. Der zurückbleibende Clusterfilm wird auf das darunter liegende dendrimer-beschichtete Substrat abgesenkt.

Bei REM-Untersuchungen konnte eine geschlossene Goldcluster-Monolage wegen des Auflösungsvermögens von 3-6 nm auf dem Dendrimer-Film zwar nicht abgebildet werden (Abb. 3-12), jedoch konnte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) die Anwesenheit von Gold auf dem Substrat durch ein deutliches Goldsignal bei 2,2 eV nachgewiesen werden.

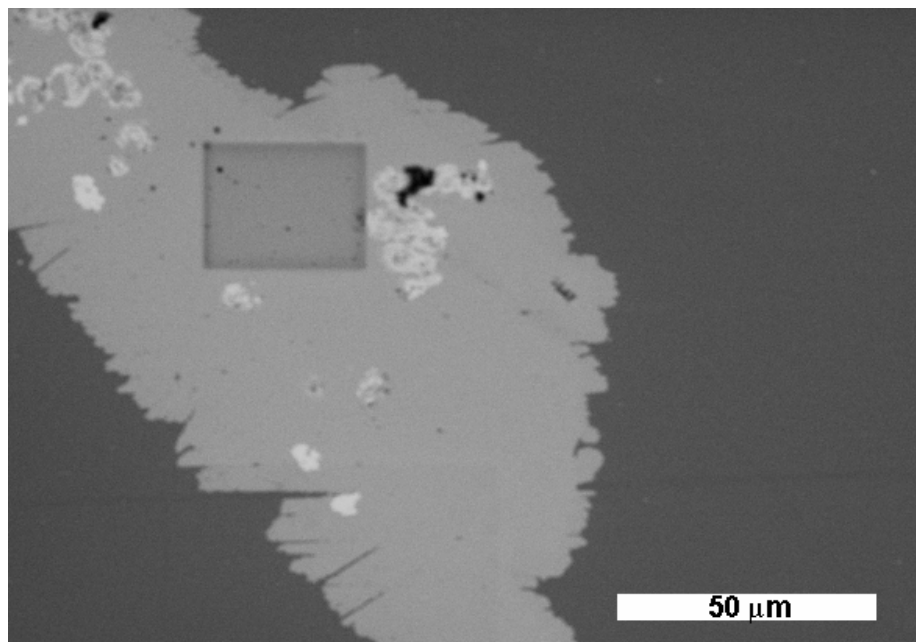


Abb. 3-12: REM-Aufnahme eines dendrimer-beschichteten Silizium-Substrates mit einer darauf abgelegten Cluster-Lage

3.3.2.2 Aufbringen einer Cluster-Lage auf einen nicht-abgesenkten Dendrimer-Film

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Dendrimer-Lösung wird die Monolage nicht sofort abgesenkt, sondern es wird direkt auf die schwimmende Monolage eine Goldcluster-Lösung aufgetropft. Ist das Lösungsmittel abgedampft, wird das Schichtsystem auf dem Substrat durch Absenken des Flüssigkeitsspiegels abgelegt.

Es wird wiederum beobachtet, dass sich eine Schicht bildet, in der höchstwahrscheinlich Cluster eingeschlossen sind, da mittels EDX ein signifikantes Goldsignal bei 2,2 eV detektiert werden konnte. Obwohl es sich um eine sehr kompakte Schicht handelt, konnte diese mittels REM nicht als geschlossene Cluster-Schicht identifiziert werden.

Eine zu kurze Reaktionszeit der Cluster mit der Dendrimer-Schicht könnte für diese Beobachtung verantwortlich sein. Sobald das gesamte Lösungsmittel verdampft ist, ist dem Reaktionssystem, wie schon unter 3.2.3.1 beschrieben, die mobile Phase, in der eine chemische Reaktion zwischen dem Thiol des Dendrimers und dem Goldcluster ablaufen könnte, entzogen.

3.3.2.3 Aufbringen von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clusterlagen unter Wasserabschluss

Zunächst wird das Substrat in der bereits beschriebenen Weise mit einer Dendrimer-Monolage beschichtet. Das Reaktionsgefäß wird wieder aufgefüllt, so dass das Substrat mit Wasser bedeckt ist. Um die Reaktionszeit der Cluster-Lösung mit der Dendrimer-Schicht zu verlängern, wird ein Tropfen Cluster-Lösung direkt unter Wasser auf dem Dendrimer-Film abgelegt. Abbildung 3-13 veranschaulicht die Verfahrensweise.

Dichlormethan hat bei 20°C eine Löslichkeit in Wasser von 1,3 g/L; es ist demnach zu geringen Anteilen löslich. Man beobachtet, dass ein Tropfen des Lösungsmittels innerhalb von 3 bis 4 Stunden, abhängig von der herrschenden Umgebungstemperatur, in die Wasserphase diffundiert. Aus Versuchen von Majoral^[28] ist bekannt, dass durch Dendrimere die Löslichkeit von Dichlormethan in Wasser bis auf ca. 22 g/L gesteigert wird. Der Dendrimer fungiert hier anscheinend als Lösungsvermittler. Zurück bleibt eine Cluster-Schicht auf dem abgelegten Dendrimer-Film.

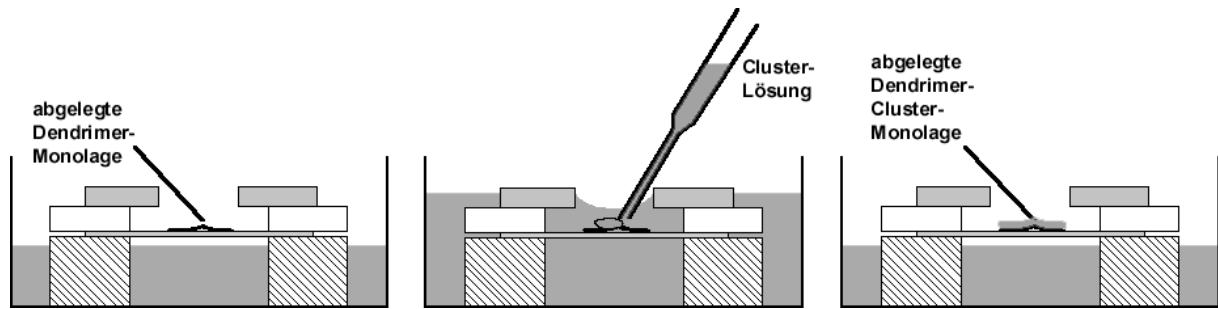


Abb. 3-13: Ablagen eines Cluster-Films auf einer Dendrimer-Monolage unter Wasserabschluss

An den so präparierten Proben können zwei unterschiedliche Bereiche ausgemacht werden: nämlich an der Peripherie und im zentralen Bereich.

- **Peripherie**

Durch das Einbringen des clusterhaltigen Dichlormethan-Tropfens unter Wasser wird eine Phasengrenzfläche geschaffen. Die Diffusion des Lösungsmittels an der Phasengrenze in das Wasser hat die Ausbildung eines Trocknungsringes zufolge, der sich makroskopisch beobachten lässt. Abbildung 3-14 zeigt eine auflichtmikroskopische Aufnahme dieses äußeren Trocknungsringes.

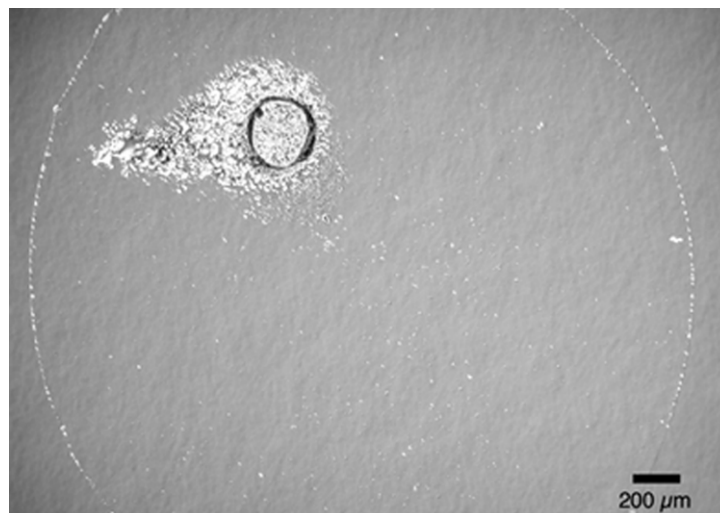


Abb. 3-14: LM-Aufnahme eines Trocknungsringes

Es wird an dieser Stelle zunächst die Annahme gemacht, dass dieser Ring aus Clustermaterial besteht. Das Auftreten dieses Clusterringes und dessen makroskopische Beobachtung stützt die unter 3.2.2 gemachte Annahme, dass die „depletion forces“ für die Ansammlung von Clustern in der äußeren Peripherie der Phase verantwortlich sind.

Betrachtet man diesen Ring im Detail, so fällt auf, dass er aus einer Ansammlung von Kristalliten gebildet wird (Abb. 3-15 a und b).

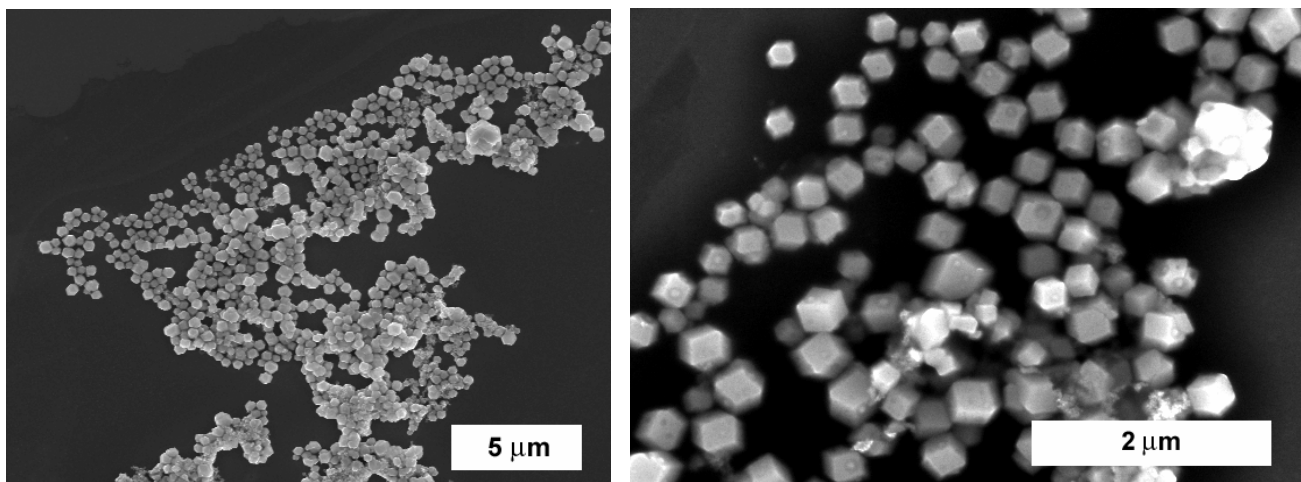


Abb. 3-15: a) Vergrößerung des Trocknungsringes (REM)

b) Ausschnittsvergrößerung (REM)

Bei stärkerer Vergrößerung (Abb. 3-15 b) ist zu erkennen, dass es sich nicht um zufällig auftretende Kristallformen handelt, sondern dass diese mit wiederkehrender Gleichmäßigkeit beobachtet werden können.

Da diese Kristalle im Verlauf der Arbeiten immer wieder auftauchen, soll an dieser Stelle eine Diskussion der gezielten Synthese, der Charakterisierung und der Eigenschaften der Mikrokristallite angeschlossen werden, bevor mit der weiteren Beschreibung der Beobachtungen im inneren Bereich der Proben fortgefahren wird.

Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Mikrokristallite

Generell scheint die Bildung der Mikrokristallite nicht erstaunlich, da es sich bei der angewendeten Technik, eine Lösung mit einer anderen nicht-löslichen Flüssigkeit zu überschichten, um eine klassische Kristallisationsmethode^[29] handelt. Auf der anderen Seite war es trotzdem unerwartet, dass in diesem Stadium Kristallite beobachtet werden konnten, weil es seit der ersten Synthese der $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster im Jahre 1981^[30] noch nicht gelungen ist, den Cluster aus stark verdünnter Lösung, wie hier verwendet, zu kristallisieren.

Wird der Elektronenstrahl des REM auf die Kristallite fokussiert, kann mittels EDX ein hoher Goldanteil detektiert werden.

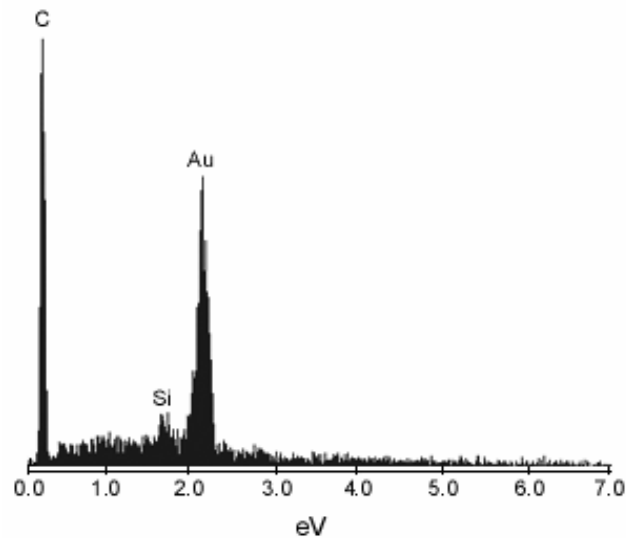


Abb. 3-16: EDX-Spektrum (fokussiert auf Kristallite)

Die perfekte Geometrie der Kristallite entspricht der eines Rhombendodekaeders. Der Vergleich der REM-Aufnahme (Abb. 3-17 a) mit dem nebenstehenden Bild 3-17 b) zeigt die abgebildeten Kristallflächen.

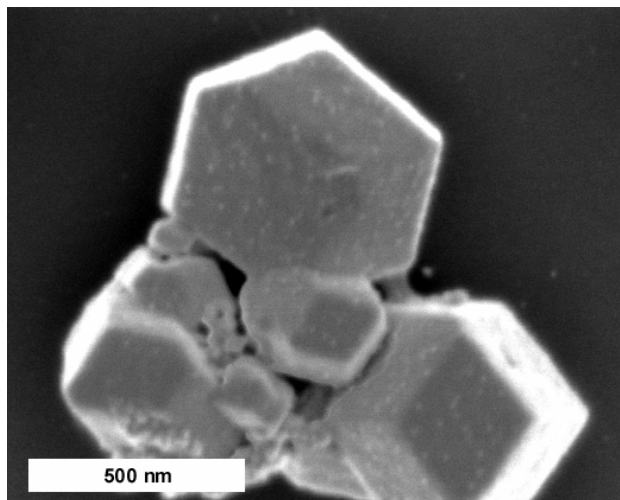
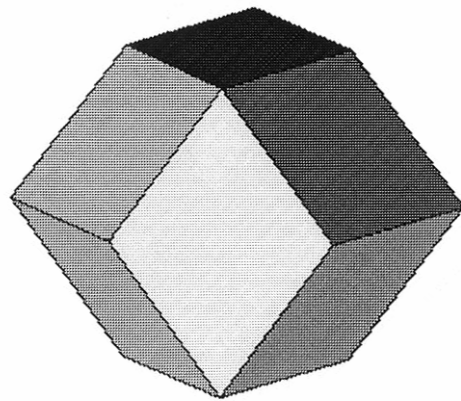


Abb. 3-17: a) REM-Aufnahme einzelner Kristallite



b) Geometrische Form eines Rhombendodekaeders

Rhombendodekaeder sind von 12 als Rhomben (24 Kanten, 14 Ecken) ausgebildeten Flächen begrenzte Kristallkörper, die dem kubischen Kristallsystem zugeordnet werden. Der Rhombendodekaeder ist eine isometrische Form, d. h. alle drei Raumrichtungen sind in gleichem Maße entwickelt. Eine Besonderheit dieses geometrischen Körpers ist, dass alle Seitenlängen gleich lang sind und das Verhältnis seiner Diagonalen $\sqrt{2}$ entspricht. Der Rhombendodekaeder ist, seinen geometrischen Abmessungen folgend, ein regelmäßiger

Körper und gehört zu den sogenannten Raumfüllern, da mit ihm ein Raum lückenlos ausgefüllt werden kann.

Die Kristallite konnten ebenfalls AFM-mikroskopisch abgebildet werden, wie die Abbildung 3-18 zeigt.

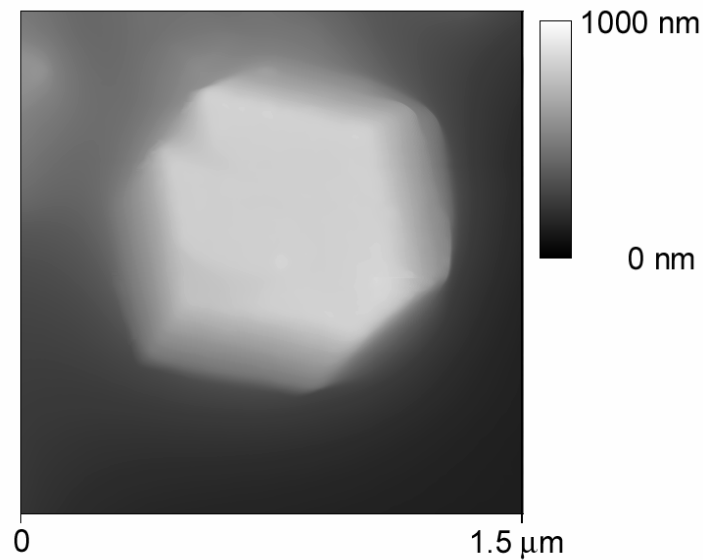


Abb. 3-18: AFM-Aufnahme eines Mikrokristalliten

Es ist noch einmal die klare Kristallgeometrie und die Stellung der Flächen des Rhombendodekaeders sichtbar. Bemerkenswert ist die Größe der Kristallite, die bis zu 1 μm betragen kann.

Auch das TEM ermöglichte die Abbildung der Kristallite.

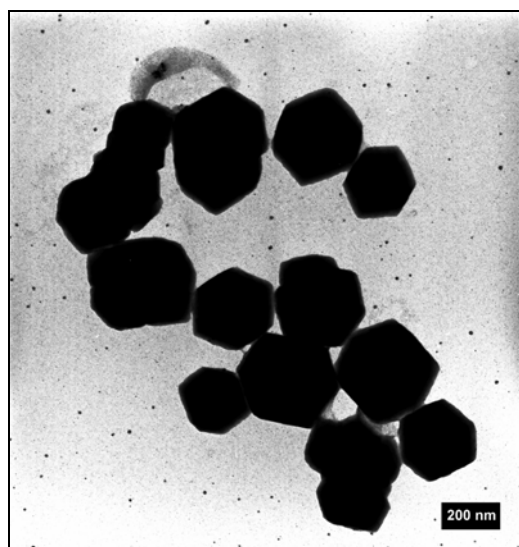


Abb. 3-19: TEM-Aufnahme von Kristalliten

Spezielle Elektronenbeugungsexperimente^[31] führten allerdings zu einem unerwarteten Ergebnis, was die Kristallstruktur der Kristallite betrifft. Das vorliegende Elementargitter ist kubisch raumzentriert (bcc - body centered cubic). Von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clustern ist aber bekannt, dass sie in Form hexagonaler Kristallite auftreten. In diesen Kristalliten liegen die Cluster in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung^[32] vor, was einer Elementarzelle mit kubisch flächenzentriertem Gitter (fcc – face centered cubic) entspricht.

Abbildung 3-20 zeigt exemplarisch zwei Elektronendiffraktogramme der untersuchten Mikrokristalliten.

Aus den erhaltenen Reflexen konnten zwei Netzebenenabstände für die kubische Elementarzelle ermittelt werden: für die Kristallebene (011) mit $d = 2,18 \text{ nm}$ und für die Orientierung entlang der (200)-Ebene mit $d = 1,54 \text{ nm}$. Aus diesen Werten errechnet sich die Gitterkonstante a für die kubische Elementarzelle mit $a = 2,18 \cdot \sqrt{2} = 3,08$.

Andere mögliche Netzebenenabstände für diese Elementarzelle wären $d(211) = 1,26 \text{ nm}$ und $d(200) = 1,09 \text{ nm}$, die allerdings im Mikroskop nicht beobachtet werden konnten.

Des weiteren konnte kein Reflex für die kubisch angeordneten Goldatome innerhalb der Au_{55} -Cluster gefunden werden. Daraus lässt sich ablesen, dass die Au_{55} -Cluster zueinander nicht orientiert vorliegen.

In einem kubisch raumzentrierten Gitter berühren sich Teilchen entlang der Diagonalen eines Kubus. Diese Anordnung ergibt einen Clusterdurchmesser von $2,66 \text{ nm}$.

Würden die Au_{55} -Cluster in den Mikrokristalliten in einem kubisch flächenzentrierten Gitter vorliegen, sollten Netzebenenabstände von $2,5 \text{ nm}$ und $2,9 \text{ nm}$ beobachtet werden, was nicht der Fall war.

Welche chemische Veränderung in den Au_{55} -Clustern zur Aufweitung des Cluster-Cluster-Abstandes führt, ist nicht geklärt. Der Verlust von Chlorid kann als ursächlich für diese Beobachtung mit betrachtet werden.

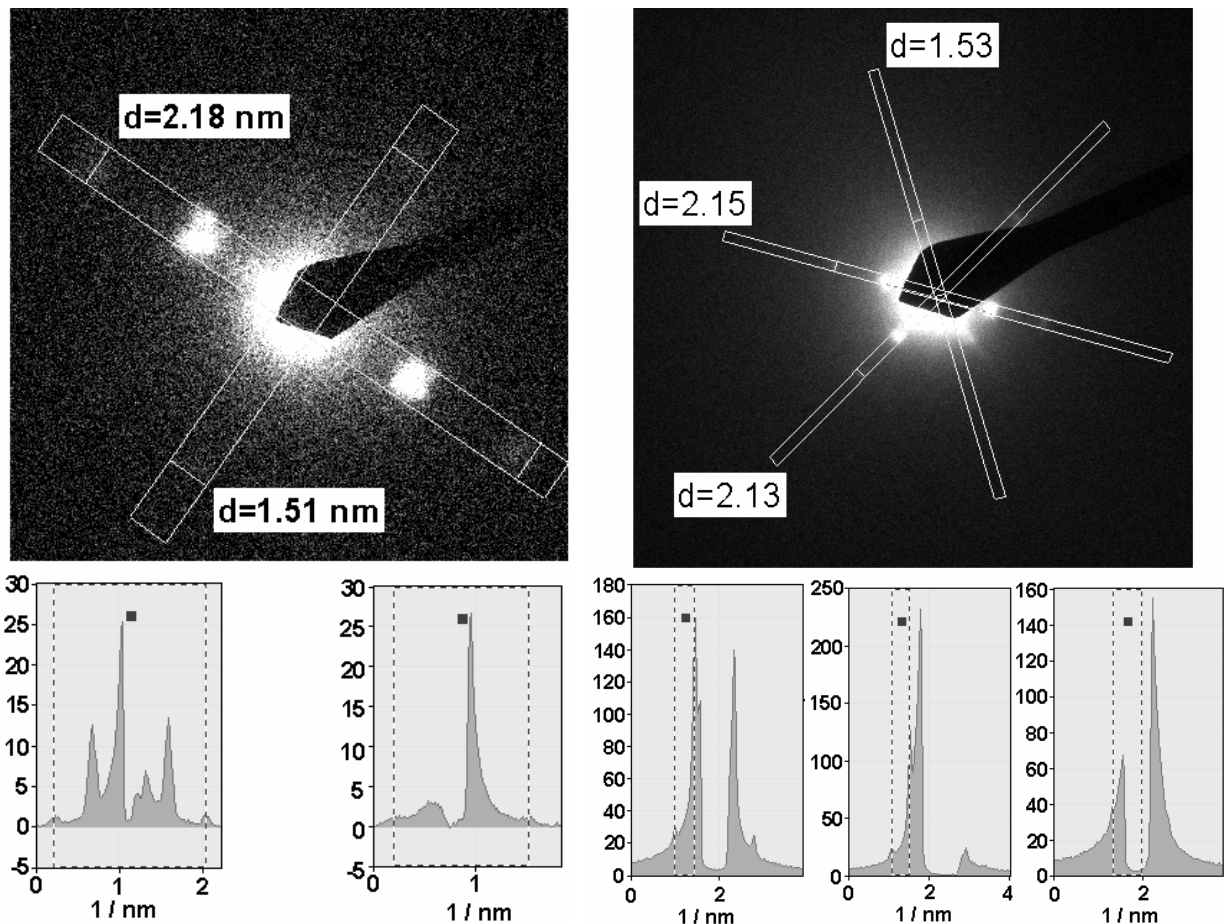


Abb. 3-20: Elektronendiffraktogramme von untersuchten Mikrokrystalliten

Im Falle der Unversehrtheit der Ligandhülle und dementsprechend der Anwesenheit der Liganden Triphenylphosphan und Chlor, sollten die Kristallite weiterhin in dem Lösungsmittel löslich sein. Darüber hinaus wird die Position und Lage der Kristallite beim Spülen der Proben mit dem Lösungsmittel nicht verändert. Dies spricht wiederum für Wechselwirkungen mit der Unterlage.

Bei XPS-Untersuchungen (X-ray Induced Photon-Spectroscopy, röntgeninduzierte Photonen-spektroskopie) ist die Anwesenheit eines Chlorsignals nicht festzustellen (Abb. 3-21), was bereits ein Hinweis für eine Veränderung der Ligandhülle ist. Als Vergleichssubstanzen wurden unter denselben Versuchsbedingungen $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ und $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}$ (entsteht bei der Behandlung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ mit einem O_2 -Plasma) vermessen.

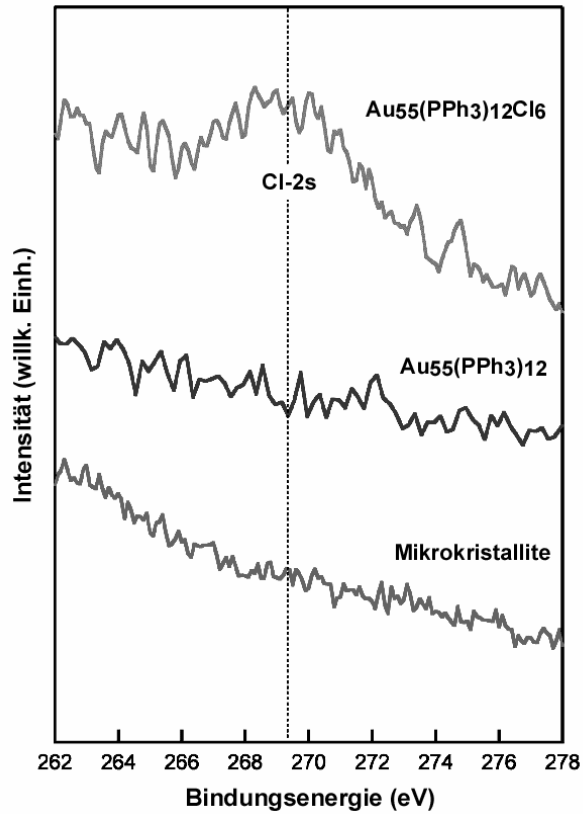


Abb. 3-21: XPS-Spektrum mit Cl-2s-Signal für $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ im Vergleich zu $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}$ und den hier diskutierten Mikrokrystalliten.

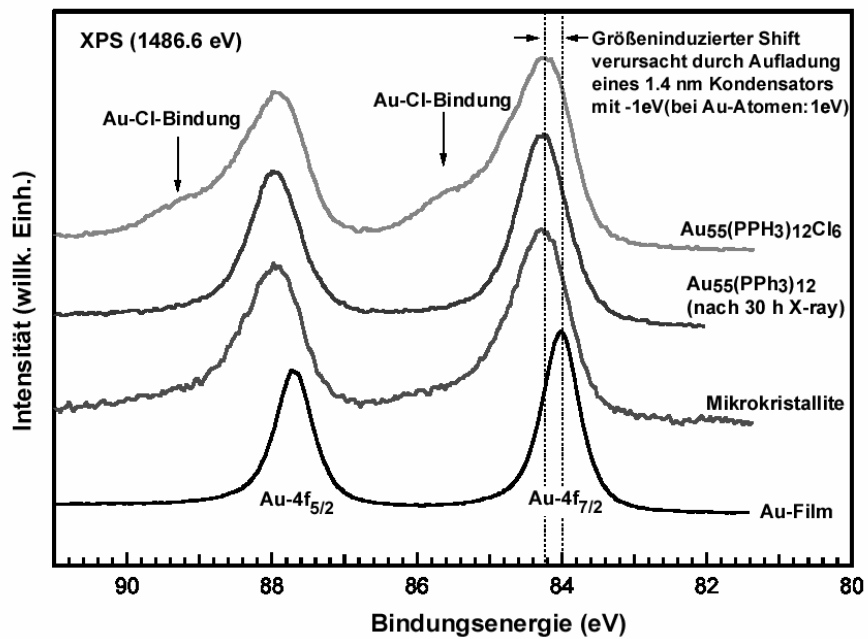


Abb. 3-22: XPS-Spektrum im Bereich der Au-4f-Niveaus für $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ im Vergleich zu $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}$, einem Goldfilm als Referenz und den hier diskutierten Mikrokrystalliten.

Das Spektrum im Energiebereich der Au4f-Niveaus (Abb. 3-22) zeigt einen größeninduzierten Shift von $\Delta = 0,3$ eV gegenüber einem Bulk-Goldfilm (Folie). Dieser Shift zeigt allgemein eine Größenverteilung von Goldpartikeln mit einer Kerngröße im Bereich von ungefähr 1,4 nm an. Die Verschiebung wird durch die Aufladung eines als Kondensator zu betrachtenden Teilchens hervorgerufen. Dabei werden 1,4 nm-Goldpartikel mit -1 eV aufgeladen, Goldatome im Unterschied dazu mit +1 eV. Dies ist ein weiterer Hinweis für die Anwesenheit etwa 1,4 nm großer Au₅₅-Teilchen im vermessenen Bereich.

Der Shift ist nicht nur gegenüber den zu untersuchenden Mikrokristalliten, sondern auch gegenüber Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ und Au₅₅(PPh₃)₁₂ zu beobachten, was die Existenz von Au₅₅-Kernen in den Mikrokristalliten nahelegt.

Für die reine Ausgangssubstanz Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ zeigt sich jeweils im Fuß der Signale eine deutliche Schulter für das Chlorsignal, die im Signal der Mikrokristallite wie auch im Au₅₅(PPh₃)₁₂ nicht zu beobachten ist.

Diese Untersuchungen wurden an Mikrokristalliten durchgeführt, die auf einer Dendrimer-Lage unter Wasser entstanden waren.

Um zu klären, ob die Dendrimere an der Kristallitbildung maßgeblich beteiligt sind, wurde versucht, die Mikrokristallite auch ohne Dendrimere zu synthetisieren. Mehrere verschiedene Versuchsanordnungen wurden diesbezüglich getestet.

Als einfachste, aber auch erfolgreichste Anordnung hat sich erwiesen, eine clusterhaltige Dichlormethan-Lösung in einem verschließbaren Glasgefäß mit einer Wasserphase zu überschichten. Strenggenommen handelt es sich um dieselbe Vorgehensweise wie beim Ablegen des Tropfens unter Wasserabschluss, nur in größerer Dimension. Allgemein wird diese klassische Kristallisationstechnik als Kristallisation durch langsame Diffusion^[31] bezeichnet. Dabei wird eine Lösung der zu kristallisierenden Substanz mit einem anderen Lösungsmittel überschichtet. Beide Flüssigkeiten diffundieren ineinander und je nach Gegebenheit wird die Löslichkeit der gelösten Substanz durch den Zutritt der anderen Flüssigkeit herabgesetzt, oder, wie im vorliegenden Fall, wird der Lösung durch die andere Flüssigkeit Lösungsmittel entzogen. Da Dichlormethan in Wasser in geringen Anteilen löslich ist, wird folglich den Clustern als der kristallisierenden Substanz das Lösungsmittel entzogen. Nach 24 Stunden fällt ein schwarzes, sehr feinkristallines Pulver am Boden des Glasgefäßes aus. Die so erhaltenen Mikrokristallite wurden mit einer Pipette abgenommen und auf ein Substrat aufgetropft.

Bei allen angewandten mikroskopischen Charakterisierungsmethoden (REM, TEM) zeigten die Kristallite exakt die gleichen geometrischen Besonderheiten wie die bei Anwesenheit des Dendrimers erhaltenen Mikrokristallite. Gezielte XPS-Untersuchungen wiesen im Bereich der Au4f-Niveaus den bereits vorher beobachteten größeninduzierten Shift auf, was auf die

Anwesenheit 1,4 nm großer Metallteilchen hindeutet. Des weiteren konnte im Energiebereich des Phosphors ein P2s-Signal bei 189 eV identifiziert werden. In einer Referenzmessung ist der Wert für das P2s-Signal von freiem Triphenylphosphan mit 191 eV bestimmt worden. Es kann also gefolgert werden, dass es sich bei dem Phosphorsignal um noch am Cluster gebundenes Triphenylphosphan handeln muß, da der Referenzwert für Phosphor im Dendrimer bei 193 eV liegt.

Das detektierte sehr starke Chlorsignal kann mit Sicherheit der Präparationsmethode auf dem Substrat zugeschrieben werden. Da XPS als Analysenmethode sehr empfindlich ist, muß dieses Signal als Lösungsmittelleffekt verzeichnet werden. Die Anwesenheit geringer Mengen noch am Cluster gebundener Chlorliganden kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die von den Augerelektronen des auf den Proben immer gegenwärtigen Kohlenstoffs und Sauerstoffs erzeugten Signale können als interner Standard angesehen werden.

Vergleicht man im Übersichtsspektrum die Signale der C- und O-Augerelektronen mit dem detektierten Goldsignal, so sind die relativen Signalgrößen ein Indiz für die Exaktheit der gemachten Messungen.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass selbst bei Abwesenheit der Dendrimere - allerdings unter Wasser - die gleiche Kristallitform ausgebildet wird, wie in Gegenwart der Dendrimere. Der Dendrimer scheint demnach keinen Einfluß auf die Mikrokristallitbildung auszuüben.

- **Innerer Bereich**

Zwischen Probenrand und Probenmitte ist ein relativ homogener Film (AFM, Abb. 3-23) zu erkennen, auf dem mittels EDX jedoch kein Goldsignal detektiert werden konnte.

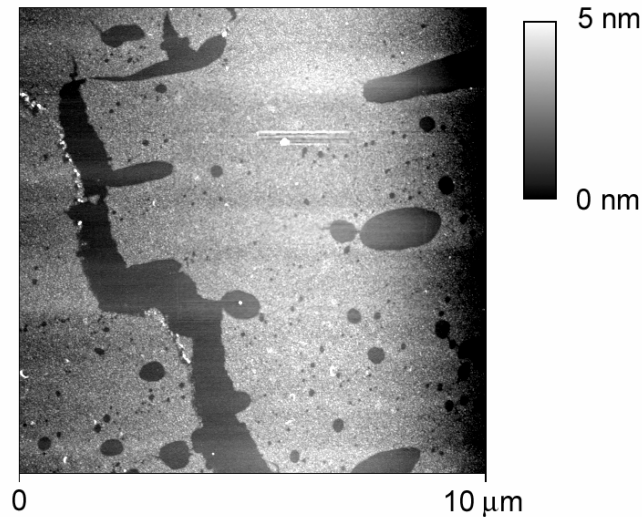


Abb. 3-23: Dendrimer-Schicht (AFM)

Wie schon erwähnt, liegt die Auflösungsgrenze des für die EDX-Analyse verwendeten REM zwischen 3 und 6 nm. Für die zu detektierenden Cluster-Schichten heißt dies, dass sie durchaus auf dem Dendrimer-Film vorhanden sein können, aufgrund ihrer geringen Schichtdicke und der damit verbundenen geringen Flächenkonzentration allerdings nicht erfaßbar sind.

Um die Cluster in einem Bereich so aufzukonzentrieren, dass sie detektierbar werden, wird auf der Probenoberfläche mit einer AFM-Spitze gekratzt. Dadurch wird die Schicht so weg- bzw. zusammengeschoben, dass die Silizium-Unterlage freigelegt wird. Abbildung 3-24 zeigt eine AFM-Aufnahme eines solchen freigelegten bzw. zusammengeschobenen Bereiches. Der freige kratzte Bereich in dem $1\ \mu\text{m}^2$ großen Viereck ist deutlich als die Silizium-Oberfläche zu identifizieren.

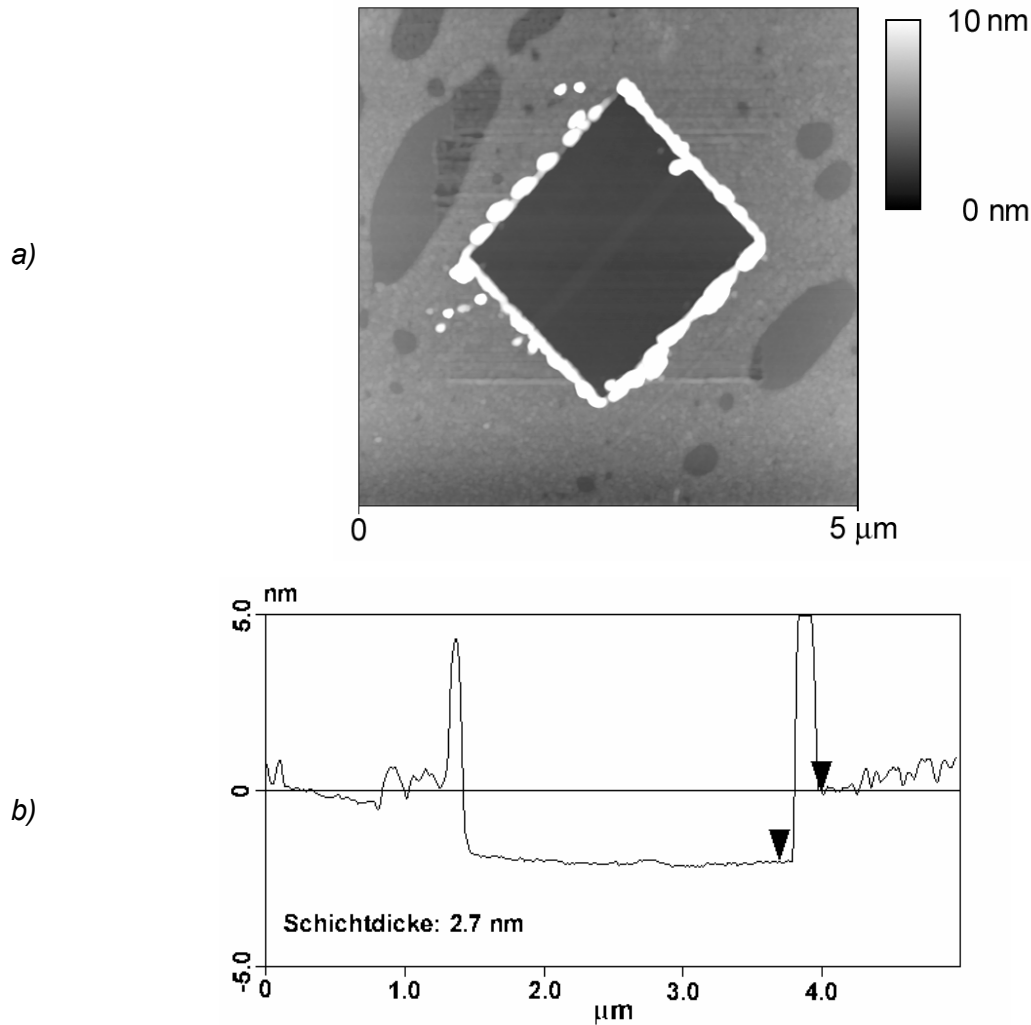


Abb. 3-24: a) Zusammengeschobene Dendrimer-Schicht (AFM), b) Höhenprofil

In den aufgeworfenen Randbereichen des Quadrats, hauptsächlich bestehend aus konzentriertem Dendrimermaterial, wurde mittels EDX ein Goldsignal bei 2,2 eV detektiert. Die Höhe der ansonsten homogen über die Oberfläche verteilten Dendrimer-Schicht beträgt ungefähr 2,7 nm im Vergleich zur Referenzmessung für die reine Dendrimer-Oberfläche von 2,5 nm. Aus diesem Ergebnis in Zusammenhang mit der EDX-Analyse läßt sich folgern, dass Cluster **in** der Dendrimer-Schicht vorliegen. Würden die Cluster **auf** dem Dendrimer-Film eine zweite Lage bilden, müßte die Höhe der Schicht größer sein.

Zu diesem Ergebnis kommt ein weiterer überraschender Effekt. Die untersuchten Proben unterliegen einem Alterungsphänomen. Etwa 5 bis 7 Tagen nach der Präparation sind die Oberflächen mit kleinen Partikeln bedeckt, wie in den REM-Aufnahmen in der Abbildung 3-25 zu sehen ist. Die Partikel sind homogen über die gesamte Probe verteilt. Eine EDX-Analyse dieser Teilchen zeigt, dass sie zu hohen Anteilen aus Gold bestehen. Das unterstützt die Annahme, dass die Cluster in die Dendrimer-Schicht einsinken und nach einiger Zeit in Form größerer Partikel wieder an der Oberfläche erscheinen.

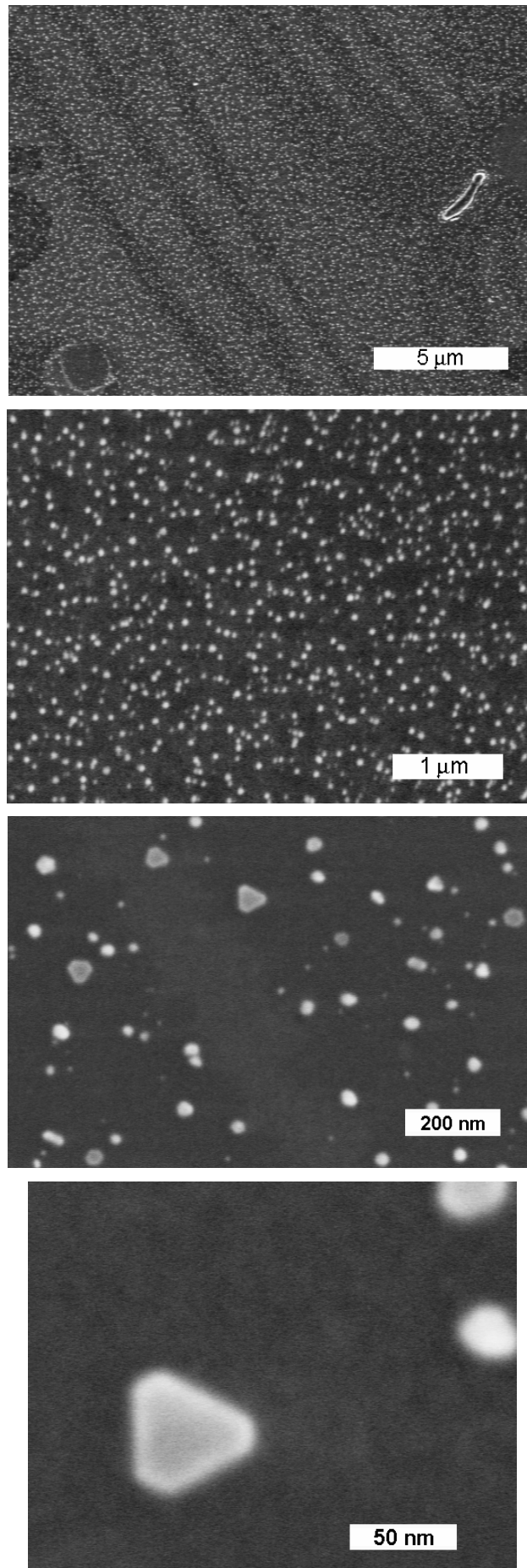


Abb. 3-25: Nanokristallite auf Dendrimer-Schicht (REM) in zunehmender Vergrößerung

Vergrößerungen einzelner Kristallite zeigen Form und Größe im Bereich von etwa 50 nm. Sie weisen eine regelmäßige Form auf, die nicht mit der der großen Kristallite aus den Randbereichen identisch ist.

Im Folgenden wird ein Erklärungsversuch gemacht, um die Entstehung der Nanokristallite im Zentrum der untersuchten Oberfläche zu erläutern.

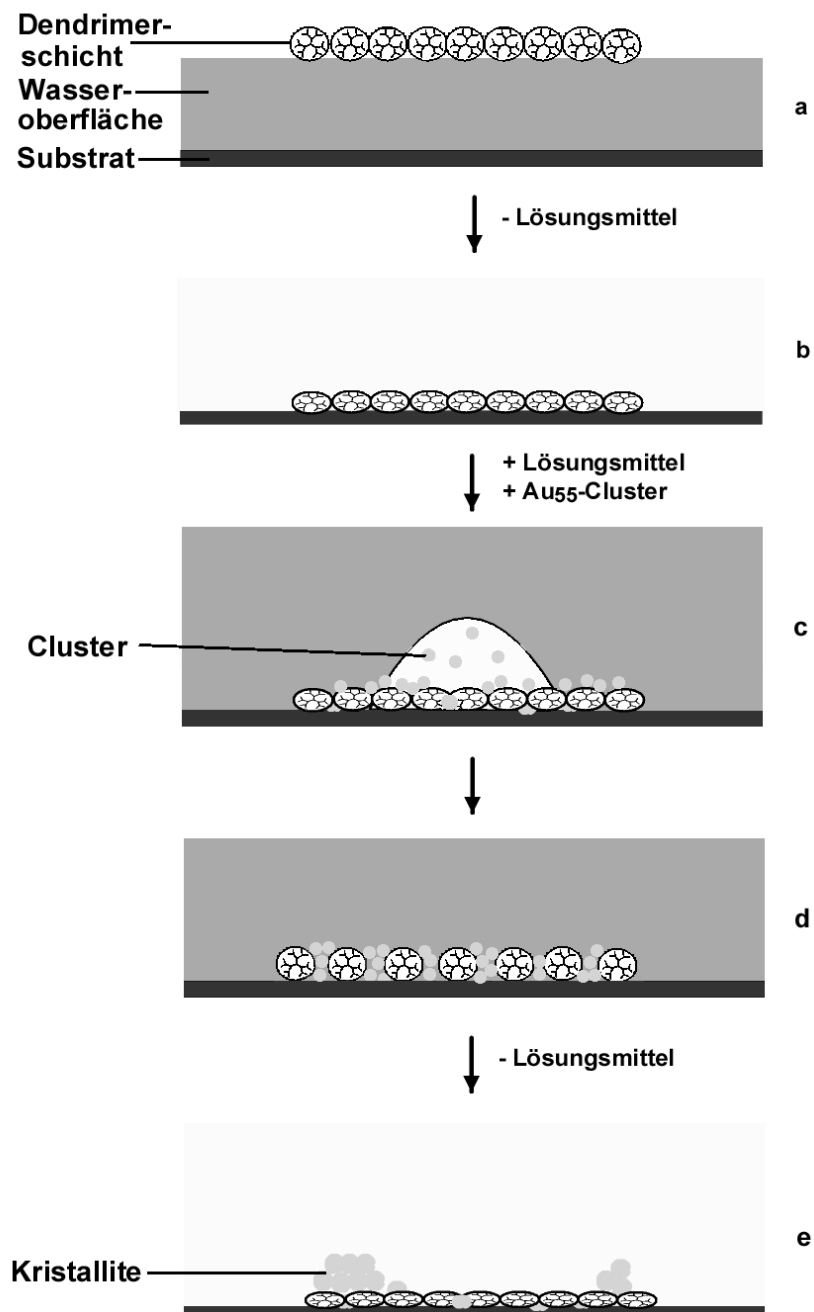


Abb. 3-26: Mechanismus für das Ablegen einer Dendrimer-Monolage, das Aufbringen von Au₅₅-Clustern und die Bildung der Nanokristallite

Wird die Dendrimer-Lösung auf einer Wasseroberfläche gespreitet und eine Monolage gebildet, so sind die Kavitäten der Dendrimere mit Lösungsmittel gefüllt und besitzen ihren vollen Durchmesser (Abb. 3-26 a).

Wird die Monolage an Luft auf einem Substrat abgelegt, verlieren die Dendrimere an Höhe durch die Flexibilität ihrer Struktur und nehmen eine maximale Ausdehnung ein (Abb. 3-26 b).

Unter den Umgebungsbedingungen an Luft wird das Lösungsmittel aus den Kavitäten herausdiffundieren und verdampfen. Die Schicht sollte dadurch nochmals an Höhe verlieren. Allerdings konnte dieser Effekt AFM-mikroskopisch durch wiederholte Bestimmung der Schichtdicke im Verlauf von mehreren Tagen nicht nachgewiesen werden.

Mit dem Auftropfen der Cluster-Lösung (Abb. 3-26 c) unter Wasserabschuss wird die Dendrimer-Schicht wieder mit Lösungsmittel versorgt, was zur erneuten Füllung der Kavitäten führt. Zu beachten ist, dass es sich allerdings auch um eine Mischung aus Dichlormethan und Wasser handeln könnte, denn aus Untersuchungen von *Majoral*^[28] ist dies bekannt. Durch das Inkorporieren von Lösungsmittel beginnen die Dendrimere wieder an Volumen zuzunehmen. Hierdurch können die Cluster tiefer in die Schicht einsinken. (Abb. 3-26 d)

Durch das Trocknen des Schichtsystems an Luft geben die Dendrimere Lösungsmittel ab und werden so ihre vorherige Flächenausdehnung wieder einnehmen, was offensichtlich zu dem beobachteten Transport der Cluster in Form kleiner Kristallite an die Oberfläche führt (Abb. 3-26 e).

Die Tatsache, dass der gesamte Prozeß einige Tage dauert, läßt sich gut mit der aufgestellten Theorie vereinbaren, da das Lösungsmittel nur langsam aus den Kavitäten herausdiffundiert.

Ein Zusammenhang zwischen den Mikro- und den Nanokristalliten ergibt sich auch aus der Beobachtung ihrer Unlöslichkeit in Dichlormethan. Die Frage nach der Änderung der Zusammensetzung der Nanokristallite wie auch zuvor der Mikrokristallite konnte aber letztendlich nicht aufgeklärt werden. Die Teilchen sind so klein und vor allem ungleichmäßig auf der Probenoberfläche verteilt, dass sie XPS-Messungen nicht zugänglich sind.

Diese Versuche, die Wechselwirkungen von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ mit Dendrimer-Monolagen zu studieren, wurden offensichtlich durch die intensive Wechselwirkung mit Wasser beeinflusst, möglicherweise unter Verlust von Chlorid, was zu Inter-Cluster-Wechselwirkungen führen kann und die Unlöslichkeit der erhaltenen Kristallite erklären könnte. Aus diesen Gründen wird im Folgenden versucht, die Dendrimer-Cluster-Wechselwirkungen unter vollständigem Wasserausschluss zu untersuchen.

3.4 Spin-Coating

3.4.1 Allgemeine Grundlagen des Spin-Coating

Das Spin-Coating macht sich rotierende Oberflächen zunutze, um Flüssigkeiten zu dünnen Filmen zu verteilen. Der Prozeß ist durch einfache Fliess- und Verdampfungseigenschaften von Flüssigkeiten beeinflusst und führt im Allgemeinen zu einheitlichen Beschichtungen.

Der Verlauf wird generell in vier wichtige Prozess-Schritte^[33] unterteilt:

Aufgeben der zum Beschichten ausgewählten Flüssigkeit oder Lösung auf ein Substrat.

Die Lösung kann auf die Oberfläche getropft oder auch aufgesprüht werden (Abb. 3-27). Die aufgegebene Menge stellt dabei einen Überschuß an Substanz dar, im Vergleich zu der Menge, die letztendlich die resultierende Schichtdicke ausmachen wird. Dabei ist zu beachten, wie das Substrat durch die Flüssigkeit benetzt wird. Benetzt diese die Waferoberfläche nicht vollständig, kann es zu nicht-geschlossenen Filmen kommen.

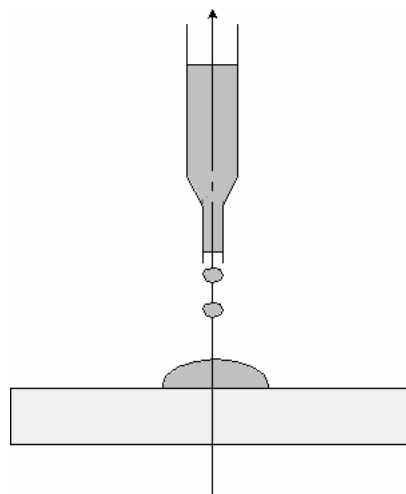


Abb. 3-27: Aufgabe der zum Spin-Coating verwendeten Lösung

Beschleunigung des Substrates bis zur Endgeschwindigkeit

Diese Stufe ist durch eine massive Flüssigkeitsverdrängung auf der Waferoberfläche durch die rotierende Bewegung gekennzeichnet. Aufgrund der anfänglichen Höhe des Flüssigkeitsfilmes auf dem Wafer wird beim Einsetzen der Rotation die Flüssigkeit in einer Welle an den Rand des Substrates verdrängt. Abbildung 3-28 verdeutlicht dies. Das Auftreten der Wellenbewegung resultiert aus der Trägheit der Oberseite des Flüssigkeitsfilmes, während das darunterliegende Substrat immer

schneller rotiert. Ist der Flüssigkeitsfilm beim Einsetzen der Rotation schon ausreichend dünn, kann es vorkommen, dass der Film vollständig mit rotiert. In diesem Falle kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob es eine Veränderung der Schichtdicke gegeben hat.

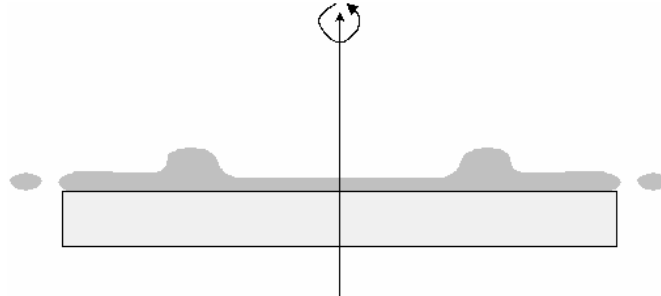


Abb. 3-28: Beschleunigung des Wafers

Substrat rotiert mit konstanter Geschwindigkeit – Einfluss viskoser Kräfte auf sich ausbildende Filme vorherrschend

Dieser Schritt ist durch graduelles Ausdünnen des Flüssigkeitsfilmes charakterisiert (Abb. 3-29). Bei Lösungen, die flüchtige Lösungsmittel enthalten, können oft Interferenzfarben während der Rotation beobachtet werden, die die Reduzierung der Schichtdicke anzeigen. Oft können auch Eckeneffekte beobachtet werden. Hierbei fließt die Flüssigkeit zwar einheitlich an den Rand des Wafers, aber es müssen Tröpfchen gebildet werden, um die Substratoberfläche verlassen zu können.

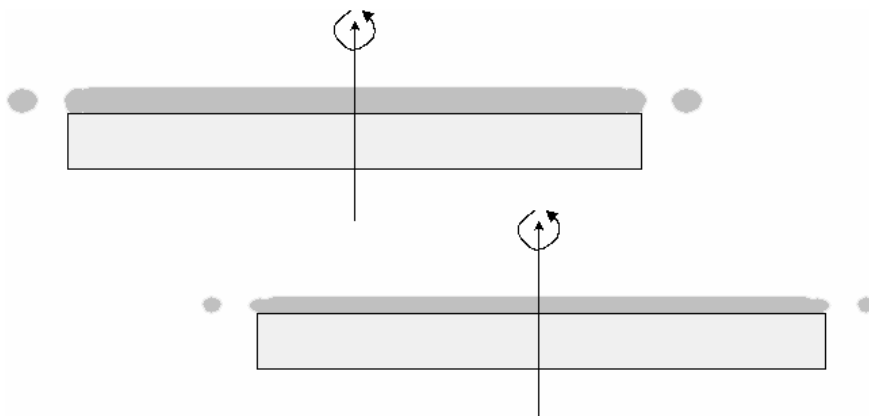


Abb. 3-29: Viskose Kräfte dominieren den Filmbildungsprozess

Substrat rotiert mit konstanter Geschwindigkeit – Verdampfung des Lösungsmittels beeinflusst Filmbildung

Die Schichtdicke erreicht einen Punkt, an dem Viskositätseffekte vernachlässigbar klein werden. Die Verdampfung flüchtiger Lösungsmittelkomponenten wird zum dominierenden Prozeß der Schichtausbildung (Abb. 3-30). Mit fortschreitender Verdampfung des Lösungsmittels nimmt die Viskosität der Lösung allerdings wieder zu. Man spricht davon, dass die Lösung geliert oder gefriert.

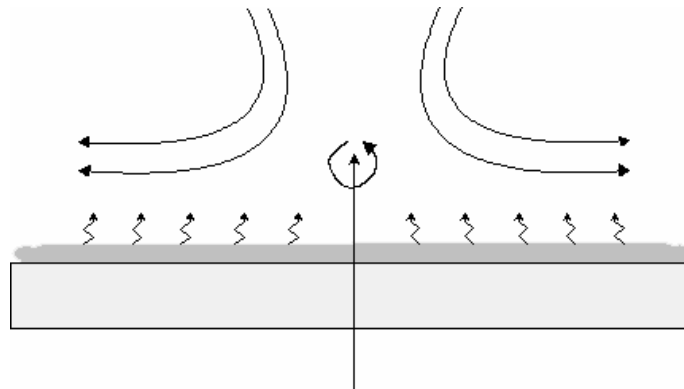


Abb. 3-30: Verdampfungsprozess beeinflusst Filmbildung

3.4.2 Präparation von Dendrimer-Monolagen

Aus der Literatur^[34] ist bekannt, dass PAMAM-Dendrimere mit Amino-Gruppen leicht auf Glimmer-Substraten durch Spin-Coating zu Filmen verarbeitet werden können. Die Uniformität der Filme ist nur von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängig. Filme, die aus Lösungen hoher Konzentrationen entstanden sind, zeigen zufällig verteilte Aggregate, die unterschiedlich hoch sind. Aus verdünnten Lösungen bilden sich gleichmäßige und glatte Oberflächen. Es zeigt sich also, dass Dendrimere aus verdünnten Lösungen dicht-gepackte, regelmäßige Filme auf Glimmer-Substraten bilden, um die geringere Oberflächenspannung aufrecht zu erhalten. Wird die Konzentration noch weiter herabgesetzt, werden nur noch Aggregate erhalten, die einen klebrigen Film ergeben.

Für die Beschichtung der Substrate mittels Spin-Coating werden die zu verwendenden Silizium-Wafer auf einem Probenhalter festgeklebt. Eine dendrimerhaltige Dichlormethan-Lösung wird zunächst im Stand auf die Waferoberfläche aufgetropft. Man beobachtet, wie sich die gesamte Lösung erst einmal homogen auf dem Wafer verteilt. Der Probenhalter wird nach beendetem Aufbringen unverzüglich in Rotation versetzt. Das verwendete Gerät ermöglichte die Einstellung unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeiten von 1000 über

4000 bis 8000 Umdrehungen pro Minute. Alle in diesen Vorversuchen beschichteten Oberflächen wiesen 2,2 bis 2,5 nm dicke, geschlossene Dendrimer-Schichten auf. Allerdings zeigten die Proben an den Ecken Verdampfungsringe, die auf ein zu schnelles Abdampfen der aufgetropften Lösung und letztendlich auf nicht durchgehend homogene Verteilung der Lösung beim Auftropfen auf das Substrat hinweisen.

Die mit einem Eigenbau eines Spin-Coaters, der 30000 Umdrehungen pro Minute leistet, beschichteten Silizium-Wafer zeigen eindeutig (Abb. 3-31), dass diese Geschwindigkeit zu hoch ist, da eine gleichmäßig verteilte Blasenbildung die Schicht zerstört.

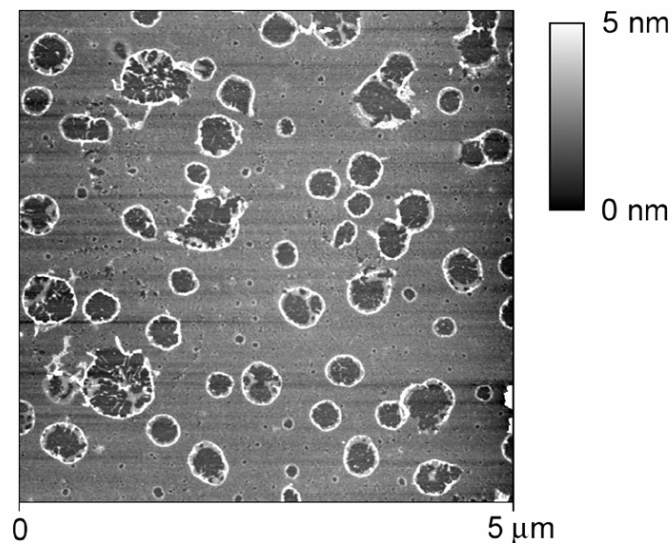


Abb. 3-31: Dendrimer-Schicht mit Blasenbildung, Spin-Coating (AFM)

Bei der Vorgehensweise, die sich als die erfolgreichste herausgestellt hat, tropft man die Dendrimer-Lösung auf ein bereits mit 100 Umdrehungen pro Minute rotierendes Substrat auf. Durch diese Verfahrensweise wird eine schnelle und vollständige Verteilung der Lösung vor der Verdampfung des Lösungsmittels Dichlormethan gewährleistet. Sobald die Aufgabe der Lösung beendet ist, wird das Substrat auf 4000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt.

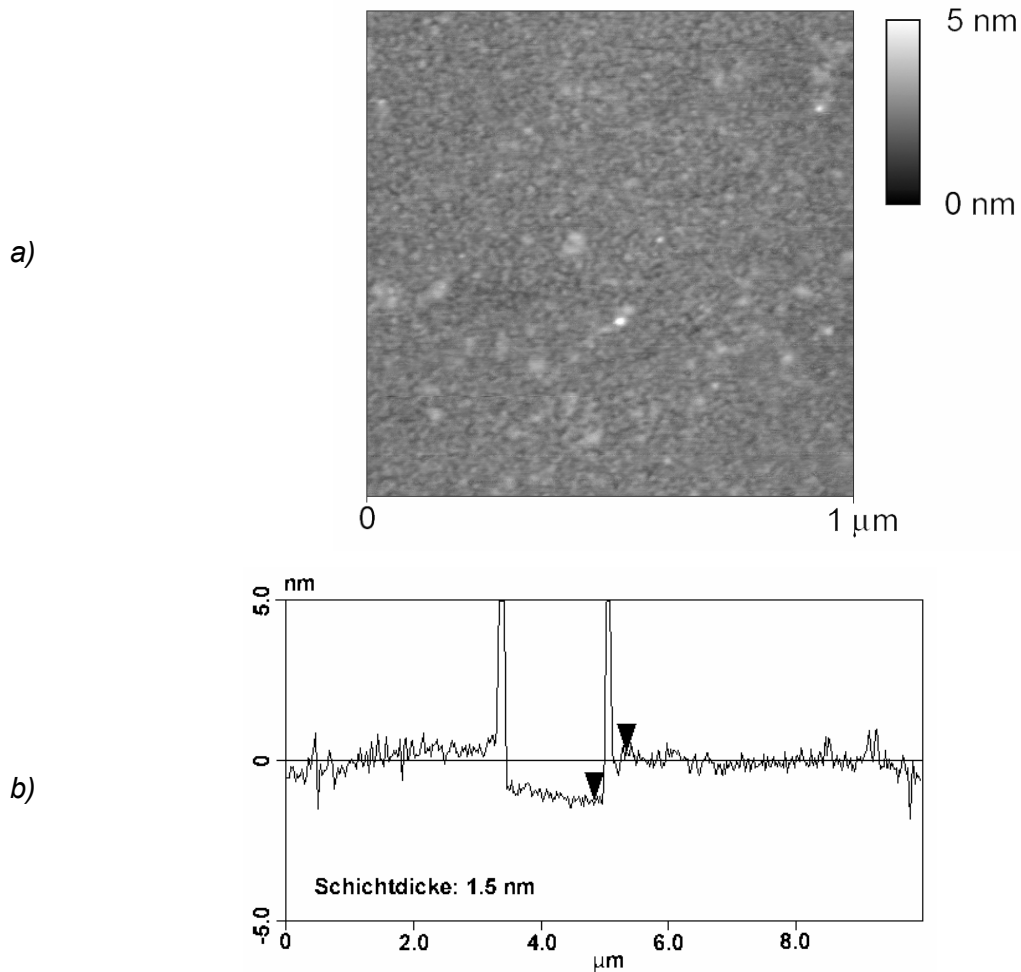


Abb. 3-32: a) AFM-Aufnahme einer *Dendrimer-Monolage* auf *Silizium*, *Spin-Coating*, b) Höhenprofil

In AFM-Messungen zeigte sich, dass die so erhaltene Dendrimer-Schicht (Abb. 3-32) geschlossen ist und das gesamte Substrat homogen bis zu den Kanten bedeckt. Die Schichtdicke der Monolage kann über die gesamte Probe im Mittel mit 1,5 nm bestimmt werden.

3.4.3 Aufbringen von Au_{55} -Clustern auf Dendrimer-Monolagen

Um Cluster auf die Dendrimer-Monolagen aufzubringen, wurden mehrere mögliche Varianten getestet.

3.4.3.1 Aufbringen von Au_{55} -Clustern durch Auftropfen

Da auch die durch Spin-Coating präparierte Dendrimer-Schicht nach erneutem Kontakt mit Dichlormethan unverändert vorliegt, wurde als erste und einfachste Methode eine clusterhaltige Dichlormethan-Lösung auf die beschichtete Waferoberfläche aufgetropft. Aus

zahlreichen Versuchen ist bekannt, dass Dichlormethan so schnell verdampft, dass dadurch der Kontakt der Cluster mit den Thiolen zu kurz ist, um deren Anordnung in Form einer geordneten Cluster-Monolage zu ermöglichen. Aus diesem Grund wurde das Substrat in einem verschließbaren Gefäß unter einer Dichlormethan-Atmosphäre gelagert und dort die Au_{55} -Cluster-Lösung aufgetropft. Während der Diffusionsvorgang des Lösungsmittels in die Gasphase normalerweise nur einige Sekunden dauert, kann er durch diese Vorgehensweise auf eine Stunde verlängert werden. Die Cluster-Lösung wird so auf das Substrat aufgetropft, dass die Probenoberfläche vollständig mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm bedeckt ist.

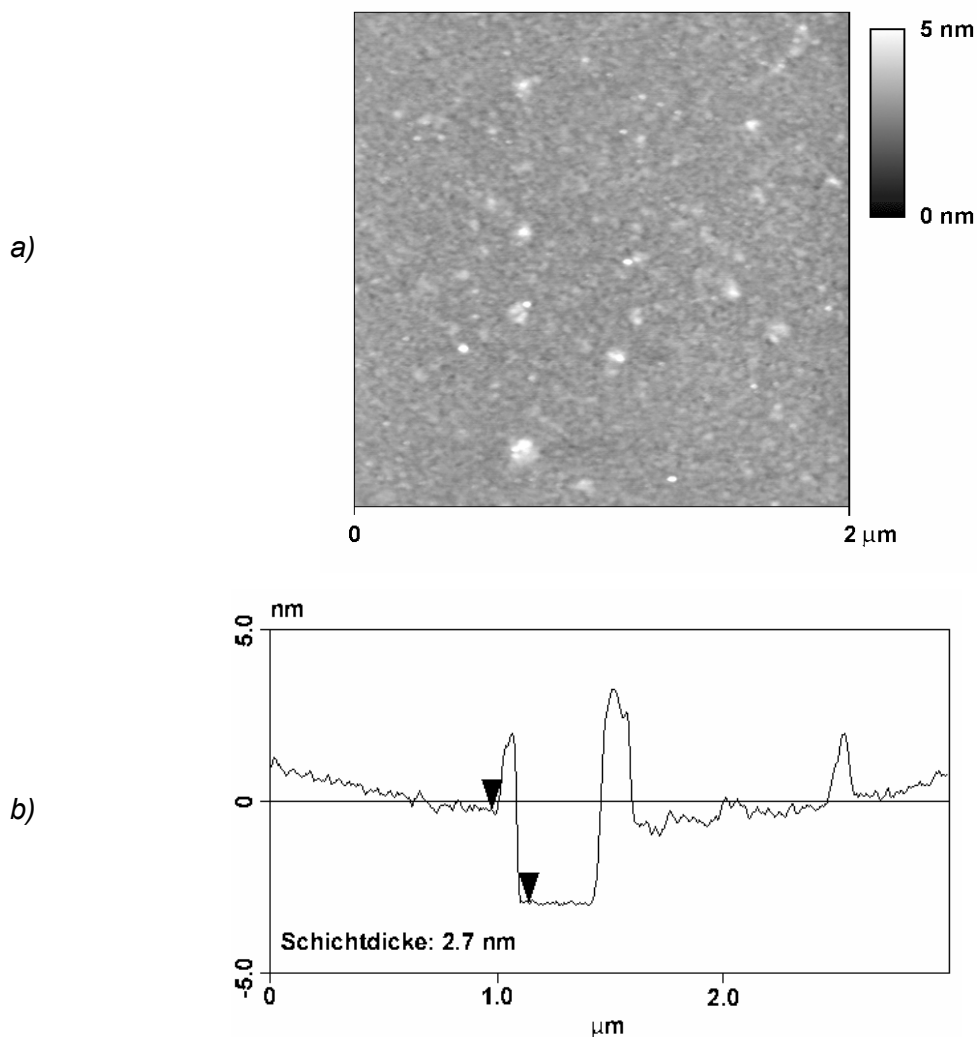


Abb. 3-33: a) AFM-Aufnahme einer Clusterlage durch Auftropfen präpariert, b) Höhenprofil

Vergleicht man die von dieser Probe erstellte AFM-Aufnahme (3-33) mit dem Dendrimer-Film Abbildung 3-32, so ist anhand der Oberflächenstruktur kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Diese Beobachtung geht einher mit den eingangs unter 3.2.1 gemachten Überlegungen zur Charakterisierung von Monolagen über topographische Informationen. Die Schichtdicke von 2,7 nm wurde wiederum durch das Freilegen der Substratoberfläche durch

Kratzen mit der AFM-Spitze bestimmt. Diese Höhe lässt nun allerdings auf die Anwesenheit von Clustern schließen.

Die Kristallite bilden sich ebenfalls 5-7 Tage nach der Präparation.

Zur Beantwortung der Frage, ob in diesem Fall der Kristallitbildung die Ursache im Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit liegt oder ausschließlich mit der Wechselwirkung der Dendrimer-Oberfläche zu tun hat, wurde in einem weiteren Kontrollexperiment der Versuch unter Luftausschluss in einer Dichlormethan-Atmosphäre durchgeführt.

Dazu wurde eine Probe, bei der Cluster auf eine durch Spin-Coating hergestellte Dendrimer-Monolage aufgetropft worden waren, für eine Woche unter einer Dichlormethan-Atmosphäre gelagert. Die Überlegung hinter dieser Vorgehensweise war, dass in der Dichlormethan-Atmosphäre den Clustern ihre Beweglichkeit über einen ausreichend langen Zeitraum erhalten bleiben würde, um die in diesem Falle gewünschten Nanokristallite zu bilden.

Das Ergebnis zeigt sich in Abbildung 3-34.

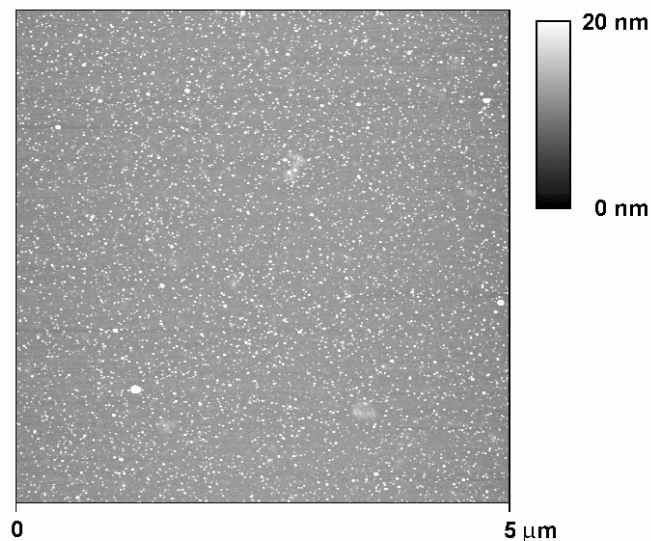


Abb. 3-34: Nanokristallite auf Dendrimer-Schicht, entstanden nach Lagerung unter Dichlormethan-Atmosphäre (AFM)

Die Probenoberfläche ist wiederum mit Nanokristalliten von ca. 20 nm Höhe bedeckt. Die Form dieser Nanokristallite ist nicht so regelmäßig, wie diejenige der unter Wasser entstandenen Kristallite.

An diesem Punkt stellt sich die Frage nach den wirklichen Ursachen und der Beteiligung des Dendrimer-Films an der Kristallitbildung.

Aus diesem Grunde wird ein Versuch ohne Anwesenheit des Dendrimer-Films durchgeführt, indem eine Dichlormethan-Cluster-Lösung auf ein Silizium-Substrat aufgebracht und eine Woche lang in einer CH_2Cl_2 -Atmosphäre belassen wird. Nach dieser Zeit haben sich etwa

10 nm große Goldkolloide gebildet, wie aus XPS-Messungen hervorgeht, die gegenüber Bulk-Gold nur noch einen Shift von 0,1 eV zeigten. Die kontinuierliche und unkontrollierte Zersetzung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ in Dichlormethan ist im Prinzip lange bekannt und wird hier erneut beobachtet. Somit bleibt die Feststellung, dass die Kristallitbildung in Anwesenheit von Dendrimer-Filmen an Luft oder in Dichlormethan-Atmosphäre mit der Cluster-Dendrimer-Wechselwirkung zu tun haben muß. Aus chemischen Gründen ist auch nicht vorstellbar, dass eine SH-funktionalisierte Oberfläche nicht unter wenigstens teilweiser Substitution von PPh_3 -Liganden mit den Clustern reagieren sollte. Im Falle der Gegenwart von Wasser kommt erschwerend die mögliche Dissoziation von Cl^- -Ionen hinzu. Um schließlich, außer dem Dendrimer, alle äußeren Einflüsse auf die Kristallitbildung auszuschließen, wurde ein Experiment in Argon-Atmosphäre durchgeführt.

3.4.3.2 Aufbringen von Au_{55} -Clustern durch einen „Self-Assembly“-Prozess unter Inertgasatmosphäre

Die Dendrimer-Schicht wurde unter Inertgasatmosphäre durch Spin-Coating auf den Si-Wafer aufgebracht. Die Probenkammer des Spin-Coaters wurde dazu mit Argon gespült. Die Präparation der Dendrimer-Schicht verläuft ansonsten genau wie unter 3.4.2 beschrieben.

Um die Reaktivität der so präparierten Dendrimer-Schicht zu testen, wurden die beschichteten Substrate zunächst für drei Stunden einer wässrigen Goldkolloid-Lösung, bestehend aus 8 nm-Goldkolloiden, ausgesetzt. Das Substrat wurde beim Herausnehmen mit bidestilliertem Wasser gespült, um überschüssiges Kolloidmaterial zu entfernen. Wie Abbildung 3-35 zeigt, war der „Self-Assembly“-Prozess erfolgreich. Die Waferoberfläche ist relativ dicht mit Kolloiden belegt.

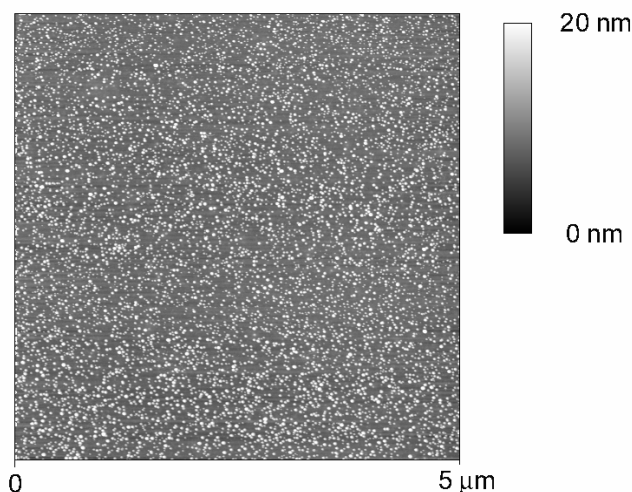
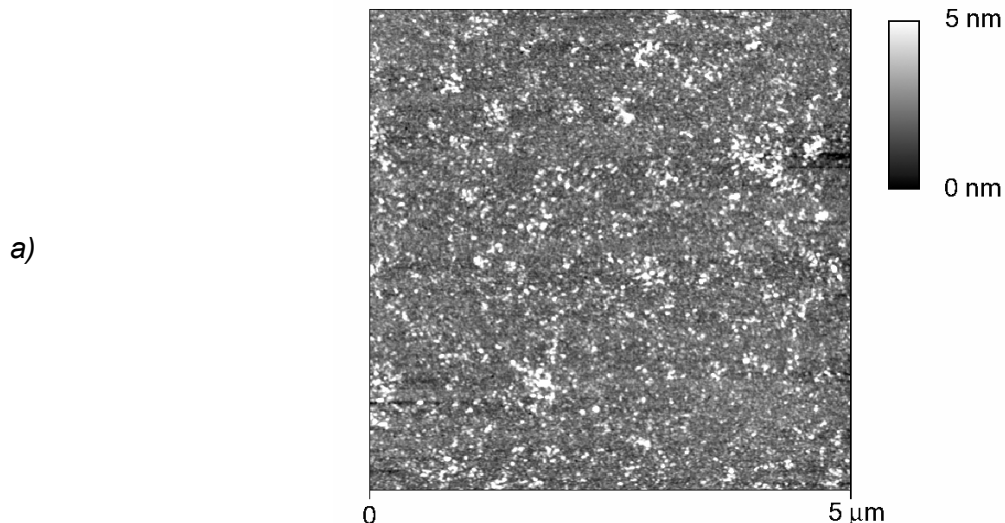


Abb. 3-35: Goldkolloide auf einer durch Spin-Coating unter Ar-Atmosphäre präparierten Dendrimer-Monolage (AFM)

Ein aufgenommenes Histogramm über die gesamte Probenoberfläche führte zu einer mittleren Größenverteilung der Partikel von ca. 10 nm. Für die verwendeten Kolloide ist dies ein akzeptabler Wert, da sie nicht das Kriterium der Monodispersität erfüllen.

Dieser Vorversuch zeigt, dass die SH-Funktionen der Dendrimere durchaus in der Lage sind, Goldpartikel zu binden. Erstaunlich ist dabei die Tatsache, dass die Thiole selbst bei Kontakt mit einer wässrigen Kolloid-Lösung weiterhin reaktiv bleiben, wenn sie einmal auf der Probenoberfläche unter Ar-Atmosphäre aufgebracht worden sind.

Für den SAP mit $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clustern wurden die unter Ar-Atmosphäre dendrimerbeschichteten Wafer direkt in eine clusterhaltige Dichlormethan-Lösung überführt. Die Einwirkzeit wurde auf zwei Stunden begrenzt, da nach dieser Zeit ein rapider Zersetzungsprozeß der Cluster zu größeren Kolloiden führt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Probe aus der Lösung genommen und direkt mit Dichlormethan gespült. Das Anhaften überschüssigen Clustermaterials in Form von Multischichten sollte auf diese Art vermieden werden. Die Proben wurden vor dem Abdampfen des Dichlormethans mit Dust Off (Difluoroethan, als Pressluftersatz) getrocknet, um eventuell auftretende Trocknungsrückstände des Lösungsmittels zu entfernen.



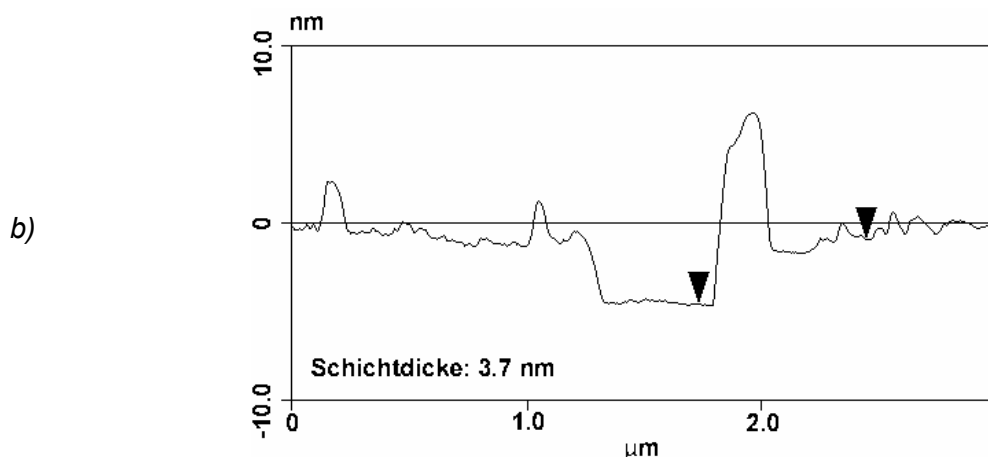


Abb. 3-36: a) AFM-Aufnahme einer Cluster-Monolage durch „Self-Assembly“-Prozess auf Dendrimer-Monolage unter Ar-Atmosphäre, Spin-Coating, b) Höhenprofil

Das Ergebnis ist in Abbildung 3-36 dargestellt (AFM). Das Höhenprofil zeigt eine Gesamtschichtdicke von 3,7 nm. Dieser Wert entspricht den Erwartungen für die Existenz einer Cluster-Monolage mit einer Höhe von 2,1 nm auf einem 1,5 nm Dendrimer-Film.

Die Lagerung von in Abbildung 3-36 gezeigten Cluster-Monolagen auf Dendrimer-Oberflächen in abgeschlossener Inertgas-Atmosphäre lässt keine Kristallitbildung zu, da offensichtlich das Verdampfen des Lösungsmittels aus den Kavitäten weitgehend verhindert wird und eine Abflachung der Dendrimere nicht erfolgt, und damit ein fluides Medium zum Clustertransport nicht zur Verfügung steht.

Werden die Proben an Luft gelagert, wird wiederum die Bildung von Nanokristallite beobachtet. Dieser Vorgang entspricht dem in Abb. 3-26 dargestellten Prozess.

Wird eine wie im vorangegangenen Abschnitt präparierte Probe für eine Woche unter einer Dichlormethan-Atmosphäre gelagert, werden ebenfalls Nanokristallite erhalten.

Diese Beobachtung deckt sich mit den in Abschnitt 3.4.3.1 beschriebenen Vorgängen.

Bewahrt man die vorstehend beschriebenen Cluster-Monolagen auf Dendrimer unter N₂-Atmosphäre auf, so zeigen sich auch über einen Zeitraum von vier Wochen keine Nanokristallite.

Unter der nicht eindeutig nachweisbaren Annahme, dass die unter den zuletzt erläuterten Entstehungsbedingungen gebildeten Kristallite gleiche oder ähnliche chemische Zusammensetzung haben, bleibt festzuhalten, dass für ihre Bildung eine Dendrimer-

Oberfläche und ein gewisser Flüssigkeitsgehalt erforderlich sind. Die Annahme, dass der Thiol-funktionalisierte Dendrimer PPh₃-Liganden zumindest teilweise eliminiert, ist nach allen Erfahrungen anzunehmen. Im Falle der Reaktion in Lösung konnte R. Pugin ja vollständige ligandfreie Au₅₅-Clusteraggregate nachweisen. Somit sollte es sich bei allen Kristalliten um Clusteransammlungen handeln, in denen PPh₃ zumindest teilweise eliminiert wurde.

3.5 Versuche zur Herstellung eines wasserlöslichen Dendrimer-Cluster-Systems

Aus früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe Schmid ist die Anordnung von SO₃H-funktionalisierten Goldpartikeln über einfache Säure-Base-Wechselwirkungen bekannt, allerdings an Oberflächen^[35]. Dabei reagiert freies Amin oder auch Imin mit den SO₃H-Gruppen (Abb. 3-37). Eine Substratoberfläche, z. B. Au(111) oder auch Glimmer, wird dazu mit 2-Mercaptoamin oder Poly(ethylenimin) beschichtet, welche Goldkolloide oder [Au₅₅(PPh₂C₆H₄SO₃H)₁₂Cl₆]-Cluster aus Lösung chemisorbieren.

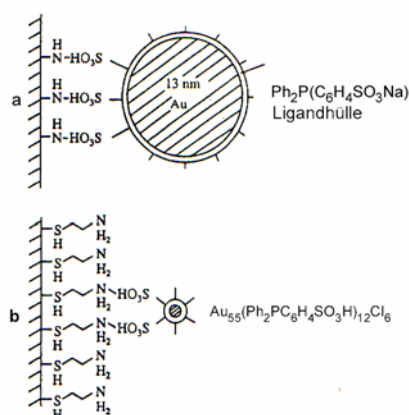
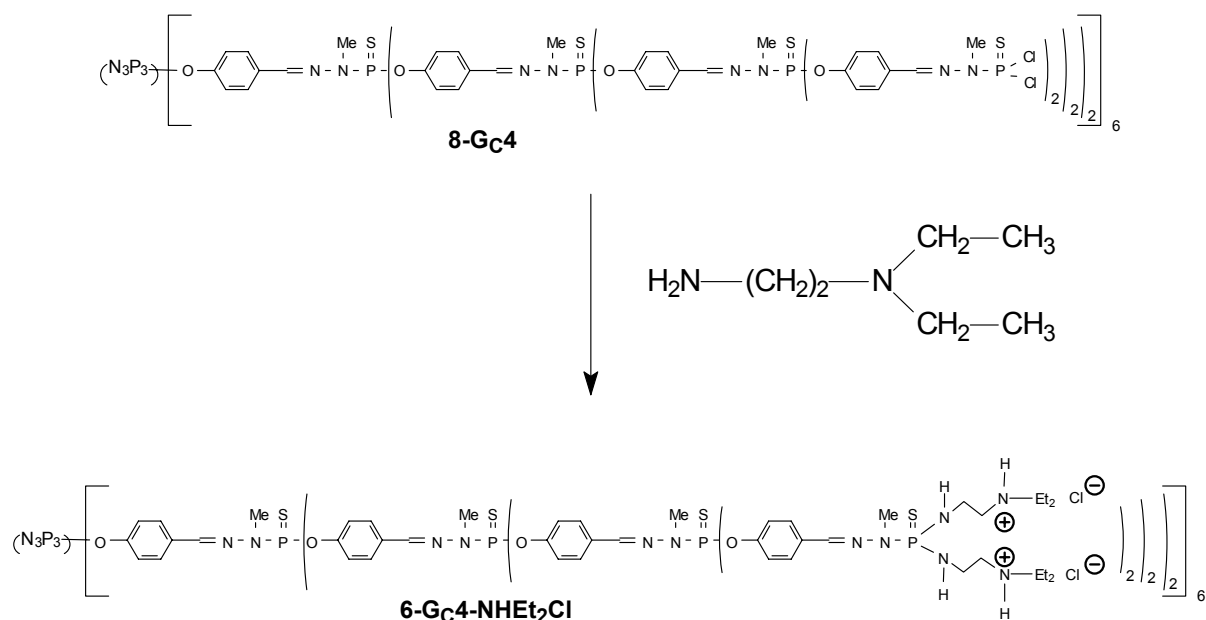


Abb. 3-37: Anordnung von Goldpartikeln über Säure-Base-Wechselwirkungen^[35]

Ein Basen-funktionalisierter Dendrimer soll in derselben Art und Weise mit SO₃H-Gruppen-tragenden Clustern in Lösung zur Reaktion gebracht werden, um über Säure-Base-Wechselwirkungen Dendrimer-Cluster-Kombinationen zu generieren. Der Zugang zu einem Basen-funktionalisierten Dendrimer der vierten Generation ist im Folgenden skizziert.

3.5.1 Synthese von G_C4-NHEt₂Cl

G_C4 wird mit Diethylethylendiamin in THF umgesetzt und der Dendrimer fällt in Form des sich bildenden Ammoniumsalzes aus dem verwendeten organischen Lösungsmittel aus. Nach der Isolierung wird der Dendrimer in Form eines weißen Feststoffes erhalten.



Reaktionsgl. 3-1: Synthese von G_C4-NHEt₂Cl

3.5.1.1 Spektroskopische Charakterisierung von G_C4-NHEt₂Cl

Wichtig für die Identifizierung des Produktes ist vor allem das ¹H-NMR-Signal des sich an der Verzweigungsstelle bildenden Ammoniums 6-G_C4-NHEt₂Cl, da es eindeutig für die Unterscheidung zur nachfolgenden neutralen Synthesestufe ist. Dieses Signal wird hier bei 10,8 ppm als Singulett im ¹H-NMR-Spektrum registriert. Des weiteren sind die unterschiedlichen Signale für die Amin-Protonen zu beobachten. Dabei zeigen sich die Methyl-Protonen bei 1,3 ppm in Form eines Singuletts. Das Signal für die Ethyl-Protonen des Diethyl-Restes ist allerdings mit dem sekundären Amin-Proton der Verzweigungseinheit überlagert, so dass nur ein breites Singulett zu erkennen ist.

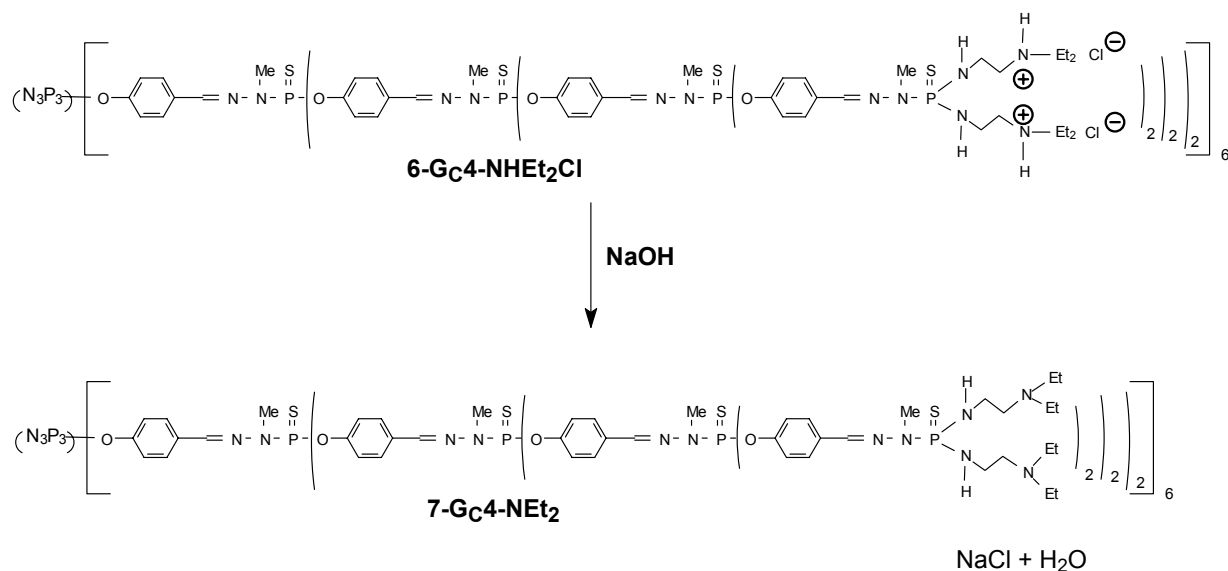
Tabelle 3-1: ¹H- in d₆-DMSO und ³¹P {¹H}--NMR-Daten von G_C4-NHEt₂Cl in CD₃OD

Kern	Zuordnung	δ [ppm]
¹ H	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ <u>CH</u> ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₆	1,3 s
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(<u>CH</u> ₃)P _{1,2,3,4} (S)NH <u>CH</u> ₂ <u>CH</u> ₂ NH(<u>CH</u> ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₆	3,0 – 3,5 m
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)N <u>H</u> CH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₆	5,6 bs
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ <u>H</u> ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₆	7,0 – 7,5 m
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ <u>H</u> ₄) ₆ <u>CH</u> NN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₆	7,7 – 8,2 m
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ N <u>H</u> (CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₆	10,8 s
³¹ P	N ₃ <u>P</u> ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₆	8,4
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃) <u>P</u> _{1,2,3} (S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₆	62,0
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃) <u>P</u> ₄ (S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₆	69,4

P¹, P² und P³ liegen in einem breiten Signal im ³¹P-NMR übereinander. Von diesen hebt sich das P⁴-Signal durch seine starke Hochfeldverschiebung bei 69,4 ppm im Vergleich zum P⁴ der vorangegangenen Eduktsynthesestufe bei 63,0 ppm deutlich ab.

3.5.2 Synthese von G_C4-NEt_2

Durch die stöchiometrische Umsetzung des Dendrimers $6-G_C4-NHEt_2Cl$ mit NaOH werden die freien Basenfunktionen erhalten.



Reaktionsgl. 3-2: Synthese von G_C4-NEt_2

Der Dendrimer $7-G_C4-NEt_2$ fällt als voluminöser weißer Niederschlag aus wässriger Lösung aus und wird isoliert. Verbleibende Chlorid-Spuren werden durch gründliches Waschen mit bidestilliertem Wasser eliminiert. Der Dendrimer ist gut in THF löslich. Aufgrund starker hygroskopischer Eigenschaften muss der Feststoff unter Stickstoff gelagert werden.

3.5.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von G_C4-NEt₂

Die einzige Veränderung im ¹H-NMR-Spektrum, die eine eindeutige Aussage zulässt, ist das Verschwinden des Ammonium-Protons, was hier auch der Fall ist.

Tabelle 3-2: ¹H- und ³¹P-{¹H}-NMR-Daten von G_C4-NEt₂ in d⁸-THF

Kern	Zuordnung	δ [ppm]
¹ H	N ₃ P ₃ -(((... (OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ <u>CH</u> ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	0,8 bs
	N ₃ P ₃ -(((... (OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ <u>CH</u> ₂ N(<u>CH</u> ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	2,4-2,5 bs
	N ₃ P ₃ -(((... (OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(<u>CH</u> ₃)P _{1,2,3,4} (S)NH <u>CH</u> ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	3,3 d
	N ₃ P ₃ -(((... (OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)N <u>H</u> CH ₂ CH ₂ NCH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	4,2 bs
	N ₃ P ₃ -(((... (OC ₆ <u>H</u> ₄) ₆ <u>CH</u> NN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	7,1-7,8 m
³¹ P	N ₃ <u>P</u> ₃ -(((... (OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	9,2 s
	N ₃ P ₃ -(((... (OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃) <u>P</u> _{1,2,3} (S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	61,9 s
	N ₃ P ₃ -(((... (OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃) <u>P</u> ₄ (S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	69,6 s

Es wurden ebenfalls Dendrimere der 5. Generation verwendet.

3.5.3 Umsetzung von G_C4-NEt₂ mit [Au₅₅(PPh₂C₆H₄SO₃H)₁₂Cl₆]

Je nach Stöchiometrie sollten verschiedenartige Dendrimer-Cluster-Kombinationen möglich sein, wobei im einfachsten Fall einzelne Dendrimere mit einem oder mehreren Clustern kombiniert werden. Ebenfalls denkbar sind zwei- und dreidimensional verknüpfte komplexe Gebilde. TEM-Untersuchungen sollten in jedem Fall für die Charakterisierung der gebildeten Säure-Base-Produkte geeignet sein.

Die Durchführung der Versuche erfolgte jeweils nach demselben Schema:

Zu einer dendrimerhaltigen THF-Lösung mit der freien NEt₂-Funktion wird langsam und unter Rühren eine wässrige [Au₅₅(PPh₂C₆H₄SO₃H)₁₂Cl₆]-Cluster-Lösung zugetropft.

Die Reaktion wurde mittels TEM verfolgt. Zu keiner Zeit konnte eine eindeutige Aussage über die Bildung der erwarteten zwei- bzw. dreidimensionalen Cluster-Anordnungen gemacht werden.

Die TEM-Aufnahmen zeigen überwiegend die Bildung von großen Goldkolloiden in Gegenwart großer Mengen organischen Materials.

Diese Beobachtungen wurden sowohl unabhängig von der jeweiligen Stöchiometrie als auch den verschiedenen Generationen der Dendrimere gemacht.

Da die Versuche nicht zu den gewünschten Resultaten führten, wurden sie nicht weiter verfolgt.

-
- [1] Dissertation N. Beyer, Universität-GH Essen, **2000**.
- [2] G. Schmid, N. Beyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 835-837.
- [3] O. Vidoni, S. Neumeier, N. Bardou, J.-L. Pelouard, G. Schmid, **2003**, in press.
- [4] Diplomarbeit E. Emmrich, Universität Essen, **2000**.
- [5] Digital Micrograph 3, Gatan GmbH München, www.gatan.com
- [6] D. Sarid, V. Elings *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, **1991**, 2, 431-437.
- [7] C. Prater, Vibrating probe (AC) methods in atomic force microscopy S.H. Cohen (ed.): *Atomic Force Microscopy / Scanning Tunneling Microscopy*. Plenum Press, New York **1991**, 2, 431-437.
- [8] C. F. Quate, *Surf. Sci.* **1994**, 299/300, 980-995.
- [9] D. R. Louder, B. A. Parkinson, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 12, 84R-105R.
- [10] N. A. Burnham, O. P. Behrend, *Nanotechnology* **1997**, 8, 67-75.
- [11] V. Chechik, R. M. Crooks, *Langmuir* **1999**, 15, 6364-6369.
- [12] W. Lakowski, J. K. Campbell, R. M. Crooks, *Langmuir* **1999**, 15, 7632-7638.
- [13] A. Hierlemann, J. K. Campbell, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5323-5324.
- [14] H. Tokuhisa, M. Zhao, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4492-4501.
- [15] K. Tamada, M. Hara, W. Knoll, *Langmuir* **1997**, 13, 1558-1566.
- [16] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Soc.* **1996**, 118, 3988.
- [17] V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 253-257.
- [18] A. W. Bosman, H. M. Janssen, H. M. u. E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1983.
- [19] J. Yang, L. K. Tamm, A. P. Somlyo, Z. J. Shao, *Microscopy* **1993**, 171, 183.
- [20] L. F. Chi, *Appl. Phys. A* **68**, **1999**, 203-210.
- [21] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Weinheim, **1994**, 74.
- [22] H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 620.
- [23] O. Inacker, H. Kuhn, D. Möbius, G. Z. Debus, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **1976**, 101, 337.
- [24] O. Vidoni, T. Reuter, G. Schmid, *J. Mat. Chem.*, **2001**, 12, 3188.
- [25] Y. Mao, M. E. Cates, H. N. W. Lekkerkerker, *Phys. A* **1995**, 222, 45566.
- [26] D. Denkov, O. d. Velez, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Nature* **1993**, 361, 26.
- [27] D. Dinsmore, A. G. Yodh, D. J. Pine, *Nature* **1996**, 383, 239.
- [28] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, R. Dagiral, **2000**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] A. Ullman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533-1554.
- [30] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3634-3642.

- [31] Die Elektronenbeugungsexperimente wurden von Prof. J.-O. Bovin, Universität Lund, Schweden durchgeführt.
- [32] G. Schmid, R. Pugin, T. Sawitowski, U. Simon, B. Marler, *Chem. Comm.* **1999**, 1303-1304.
- [33] D.P. Birnie, Dept. of Materials Science and Engineering, University of Arizona.
- [34] J. Li, L. T. Piehler, D. Qin, D. A. Tomalia, D. J. Meier, *Langmuir* **2000**, *16*, 5613.
- [35] G. Schmid, S. Peschel, T. Sawitowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 719.

4 Experimenteller Teil

4.1 Bemerkungen zur Arbeitstechnik

Im Allgemeinen gelten die hier verwendeten Substanzen bzw. synthetisierten Verbindungen nicht als außergewöhnlich hydrolyse- oder oxidationsempfindlich. Sämtliche Verbindungen wurden allerdings zur Prävention unter Anwendung der Schlenk- und Kanülentechnik unter Inertgasatmosphäre gehandhabt. Als Inertgase wurden getrocknetes Argon und Stickstoff verwendet. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und destilliert und unter Schutzgas gelagert.

4.2 Cluster

- $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ Synthese gemäß [Lit.1]. Die Verbindung stand zur Verfügung.
- $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6]$ Synthese gemäß [Lit.2]. Die Verbindung stand zur Verfügung.
- $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6]$ wird aus $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6]$ mittels stark saurem Kationenaustauscher (Ionenaustauscher I. Merck) hergestellt.

4.3 Dendrimer-Synthesen

4.3.1 Allgemeiner Gerüstaufbau, Erläuterung der Nomenklatur und Charakterisierung durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie

Für alle nachfolgenden Generationen ist der Aufbau des Strukturgerüsts äquivalent. Aus diesem Grund werden die Syntheseschritte für $\text{G}_\text{C}1$ und $\text{G}_\text{C}'1$ ausgehend von $\text{G}_\text{C}'0$ beschrieben, stellvertretend für die Generationen 0 bis 5.

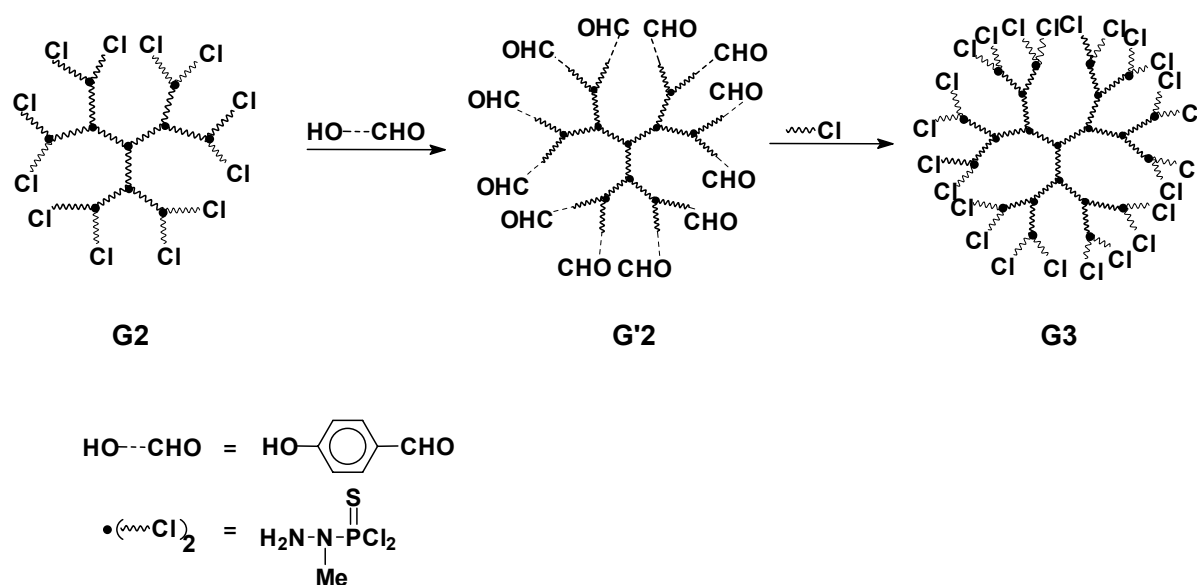
Die Einführung sämtlicher funktioneller Gruppen erfolgt ab der vierten Generation.

Für die wasserlöslichen Dendrimere verläuft die Synthese des Gerüsts zunächst äquivalent. Erst die Einführung der wasserlöslichen funktionellen Gruppe auf der Oberfläche des Dendrimers als letzter Schritt der Synthese variiert und führt zu der jeweils gewünschten Eigenschaft.

Es soll zunächst eine Erläuterung der verwendeten Nomenklatur vorangestellt werden.

Zur Erklärung wird von einem Dendrimer der Generation 2 (G2) ausgegangen (Schema 4-1).

Die Nomenklatur ergibt sich aus dem sich wiederholenden 2-stufigen Synthesesyklus beim Aufbau der Generationen.



Schema 4-1: Erläuterung zur Nomenklatur

G steht für **Generation**, die nachstehende Ziffer gibt die Generationszahl an. Die Generationen werden an den Verzweigungspunkten abgezählt. Alle äquivalenten Verzweigungspunkte geben den Beginn einer neuen Generation an.

Durch den ersten Syntheseschritt, die Umsetzung mit einem Aldehyd, wird eine halbe oder Subgeneration (G') aufgebaut und mit einem Hochstrich gekennzeichnet.

Durch den zweiten Syntheseschritt, die Umsetzung mit „PSCl₂“ (Erklärung folgt 4.3.1.2), erhält der Dendrimer wieder eine „Chlorhülle“. Da der Dendrimer die Anzahl der Verzweigungspunkte im Vergleich zum Ausgangsmolekül verdoppelt hat, wird dieses Molekül als **G3** bezeichnet. Trägt der Dendrimer andere funktionelle Gruppen auf der Oberfläche als Chlor oder Aldehyd, werden diese hinter der Generationsziffer als Kürzel angehängt, z. B. **G3-SH** für Thiole als Extremität des Dendrimers.

Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten Dendrimers gibt es noch eine Klassifizierung hinsichtlich des Kerns. Dieser Dendrimer besitzt einen Cyclotriphosphazenen-Kern, der in der Nomenklatur durch ein tiefgestelltes **c** gekennzeichnet wird: **G_c3-SH**.

Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie hat sich als eine außerordentlich nützliche Methode zur Charakterisierung von phosphorhaltigen Dendrimeren erwiesen. Die nachfolgende Abbildung 4-1 zeigt das allgemein auffindbare Verschiebungsmuster der Phosphoratome im verwendeten Dendrimer. Dieses Prinzip wird in vergleichbarer Weise bei fast allen von *Majoral*^[3] dargestellten Dendrimeren gefunden^[4].

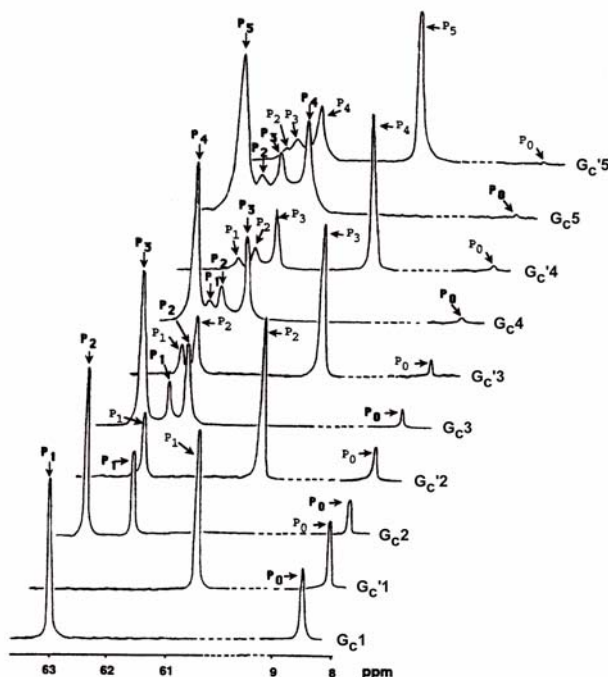


Abb. 4-1: Chemische Verschiebungen in Dendrimeren mit N_3P_3 -Kern^[4]

Der Kern des Dendrimers kann etwa bis zur 6. Generation detektiert werden. Danach wird die Abschirmung durch die internen und peripheren Phosphoratome des Dendrimers zu stark. Da sich die Lage des Kerns P_0 bei allen an der Oberfläche stattfindenden Substitutionsreaktionen nicht verändert, kann er als interner Standard angesehen werden.

Allgemein kann bei der Beobachtung der Generationen festgestellt werden, dass Aldehydgruppen (z. B. bei $\text{G}_\text{C}'1$ P_1) auf der Oberfläche immer zu einer stärkeren Hochfeldverschiebung führen als Chloratome (z. B. bei $\text{G}_\text{C}1$ P_1). Ein Phosphoratom, das erst mit Cl-Atomen funktionalisiert war und durch eine Substitutionsreaktion Aldehyde in seiner Umgebung hat, erfährt eine Hochfeldverschiebung um mindestens 1 ppm. Deutlich ist dies an den ersten beiden Dendrimeren zu verfolgen, in denen das Signal P_1 in $\text{G}_\text{C}1$ von 63 ppm beim Wechsel der funktionellen Gruppe in $\text{G}_\text{C}'1$ um 2 ppm hochfeldverschoben wird. Im nachfolgenden Aufbau der Generationen rücken die Signale der ersten beiden Phosphoratome näher zusammen und das neu hinzugekommene dritte Phosphoratom nimmt wieder die für P-Cl signifikante tieffeldverschobenere Position im Spektrum ein (Abb. 4-1 siehe z. B. bei $\text{G}_\text{C}3$). Verursacht durch das stärkere Zusammenrücken der Signale der internen Phosphoratome im Laufe des Aufbaus des Dendrimers ist häufig ab Generation 4 nur noch

ein einziges Signal zu beobachten. Schultern auf diesem Signal sind noch ein Hinweis auf die Existenz mehrerer Atome.

Abbildung 4-2 zeigt die im Folgenden verwendete Bezeichnung der aromatischen Protonen und Kohlenstoffatome.

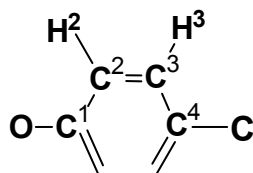
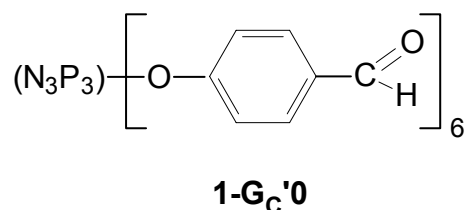


Abb. 4-2: Kennzeichnung aromatischer Protonen und Kohlenstoffatome

4.3.1.1 Darstellung von Hexaphenoxycyclotriphosphazen ($G_c'O$)



In einem 500 mL-Einhalskolben werden 1 g ($2,88 \cdot 10^{-3}$ mol) Hexachlorocyclotriphosphazen in 150 mL THF vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 4,8 g ($3,45 \cdot 10^{-2}$ mol) Kaliumcarbonat und 2,14 g ($1,75 \cdot 10^{-2}$ mol) 4-Hydroxybenzaldehyd in Pulverform unter Inertgas-Atmosphäre miteinander gemischt. Das Kaliumcarbonat sollte nur in getrocknetem Zustand eingesetzt werden. Unter Rühren gibt man im N_2 -Gegenstrom die Pulvermischung zu der gekühlten Vorlage. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht unter Rückfluss ($65-67^\circ\text{C}$) erhitzt.

Mittels eines ^{31}P -NMR-Spektrums kann das Ende der Reaktion bestimmt werden. Das gebildete Natriumchlorid wird mit den im Überschuss eingesetzten Reagenzien von der Reaktionslösung mittels einer Filtrierkanüle abgetrennt. Nachdem so die überstehende klare Lösung abgenommen worden ist, wird das gesamte Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt fällt als weißes Pulver an. Es wird zweimal mit jeweils 15 mL Methanol unter Rühren gewaschen (maximal 5-10 Minuten). Bei längerem Kontakt des Lösungsmittels mit dem Dendrimer können einzelne Dendrons gegen Methanol ausgetauscht werden. Allerdings stellt Methanol das geeignete Solvens dar, um letzte Verunreinigungen aus den Kavitäten

herauszulösen. Die Waschlösung wird mittels einer Filtrierkanüle filtriert. Der Dendrimer wird im Vakuum vollständig getrocknet. Das Produkt ist in Chloroform und THF gut löslich.

Ausbeute: 2,129g (86 %)

Literatur: 90 %^[5]

Schmelzpunkt: 141-142°C

Summenformel: $C_{42}H_{30}N_3O_{12}P_3$

M = 862 g/mol

Tabelle 4-1: 1H - und ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR-Daten von $G_C'0$ in $CDCl_3$

Kern	Zuordnung	δ [ppm]
1H	$N_3P_3(OC_6H_{\underline{H}^{2,3}}_4CHO)_6$	7,1 d / 7,7 d
	$N_3P_3(OC_6H_4C\underline{H}O)_6$	9,9 s
^{31}P	$N_3\underline{P}_3(OC_6H_4CHO)_6$	10,9

4.3.1.2 Darstellung von G_C1

Zur Herstellung von 2- G_C1 wird 1- $G_C'0$ mit Dichloro(1-methylhydrazino)thiophosphan ("PSCl₂") umgesetzt.

A. Synthese von Dichloro(1-methylhydrazino)thiophosphan $H_2NN(Me)P(S)Cl_2$

In einem 500 mL-Zweihalskolben wird eine Lösung aus 10 mL (0,09 mol) Thiophosphorylchlorid in 250 mL Chloroform unter Argon-Atmosphäre vorgelegt. Die Lösung im Kolben wird mittels eines Kältebades, bestehend aus Aceton/ N_2 fl., auf -55 bis -60°C abgekühlt. In einem 100 mL-Tropftrichter wird eine Lösung aus 10 mL Methylhydrazin (0,2 mol) in 70 mL Chloroform vorbereitet. Ist die Temperatur erreicht, kann mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen pro 3 Sekunden begonnen werden, die Reaktionslösung zuzutropfen. Die Temperaturvarianz sollte in keinem Falle mehr als $\pm 5^\circ C$ betragen.

Unter Rühren wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Absetzen des ausgefallenen Salzes wird die überstehende klare Lösung mittels einer Filtrierkanüle abfiltriert.

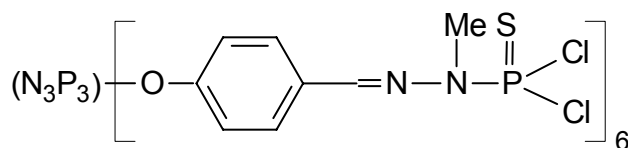
Die Konzentration der erhaltenen Lösung beträgt 0,27 mol/L. Das Produkt wird unter Argon bei -30°C aufbewahrt und ist unter diesen Bedingungen mehrere Wochen verwendbar.

Summenformel: $\text{CH}_5\text{N}_2\text{PSCl}_2$

M = 179 g/mol

Tabelle 4-2: $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $\text{H}_2\text{NN}(\text{Me})\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ in CHCl_3

Kern	Zuordnung	δ [ppm]
^{31}P	$\text{H}_2\text{NN}(\text{Me})\underline{\text{P}}(\text{S})\text{Cl}_2$	70,5 s

B. Synthese des Dendrimers $\text{G}_\text{C}1$ **2- $\text{G}_\text{C}1$**

In ein 100 mL-Schlenkgefäß werden 2,1 g ($2,471 \cdot 10^{-3}$ mol) 1- $\text{G}_\text{C}0$ gegeben und in 10 mL THF gelöst. Unter starkem Rühren werden 60 mL ($1,63 \cdot 10^{-2}$ mol) " PSCl_2 " mittels einer Spritze über ein Septum zugegeben. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Mittels eines ^{31}P -NMR-Spektrums wird das Ende der Reaktion überprüft. Die Reaktionslösung wird maximal aufkonzentriert und der Dendrimer mit einem Lösungsmittelgemisch Diethylether/Pentan 1:1 als weißer Niederschlag ausgefällt. Die überstehende klare Waschlösung wird vom abgesetzten Niederschlag mittels einer Filtrierkanüle filtriert. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird mit demselben Gemisch noch zweimal unter starkem Rühren gewaschen. Es wird mindestens jeweils 20-30 Minuten rühren gelassen. Der Dendrimer liegt als feines weißes Pulver vor und darf nur kurz im Vakuum getrocknet werden, weil der Dendrimer sonst unlöslich wird.

Ausbeute: 4 g (89 %)

Literatur: 95 %^[5]

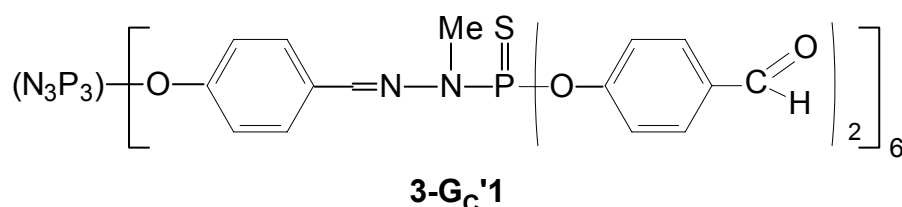
Zersetzungstemperatur: 98°C

Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_{15}\text{Cl}_{12}\text{O}_6\text{P}_9\text{S}_6$

M = 1822 g/mol

Tabelle 4-3: ^1H - und ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $\text{G}_\text{C}1$ in CDCl_3

Kern	Zuordnung	δ [ppm]
^1H	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\underline{\text{CH}_3})\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2)_6$	3,5 d
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\underline{\text{H}^{2,3}}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2)_6$	7,0 d / 7,6 d
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\underline{\text{CHNN}}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2)_6$	7,6 d
^{31}P	$\text{N}_3\underline{\text{P}}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2)_6$	11,6
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\underline{\text{P}}(\text{S})\text{Cl}_2)_6$	65,8

4.3.1.3 Synthese von $\text{G}_\text{C}'1$ 

In einem 100 mL-Schlenkgefäß werden 3,5 g ($1,9 \cdot 10^{-1}$ mol) 2- $\text{G}_\text{C}1$ unter Rühren in 50 mL THF gelöst. Es werden zu dieser Lösung 3,6 g ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol) des Natriumsalzes des 4-Hydroxybenzaldehyds zugesetzt. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. ^{31}P -spektroskopisch wird das Ende der Reaktion überprüft. Nach beendeter Reaktion wird der in der Reaktionslösung vorhandene feinkörnige Feststoff bei 10000 Umdrehungen pro Minute 30 Minuten lang zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird abgenommen und maximal aufkonzentriert. Der Dendrimer wird mit Pentan als gelber Niederschlag ausgefällt. Es wird mindestens 20 Minuten kräftig gerührt. Nach Absetzen des Dendrimers wird die überstehende klare Waschlösung abfiltriert und das noch gelbliche Pulver im Vakuum getrocknet. Der gelbe Feststoff wird in THF aufgenommen und nochmals mit Pentan gereinigt. Die nach diesem Reinigungsschritt getrocknete Substanz wird erneut in THF aufgenommen und mit einem Lösungsmittelgemisch Diethylether/Pentan 1:1 ausgefällt. Es wird wie oben verfahren. Der Dendrimer wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4,9 g (91 %)

Literatur: 92 %^[5]

Zersetzungstemperatur: 29-30°C

Summenformel: $\text{C}_{132}\text{H}_{108}\text{N}_{15}\text{O}_{30}\text{P}_9\text{S}_6$

M = 2855 g/mol

Tabelle 4-4: ^1H - und ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von 3- $\text{G}_\text{C}'1$ in CDCl_3

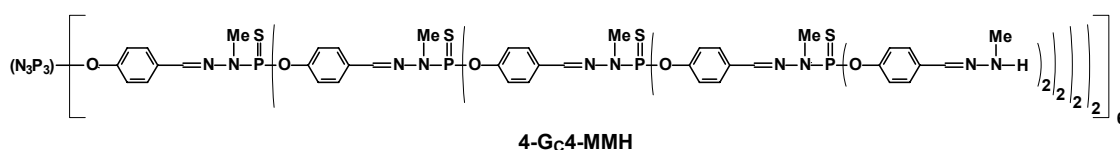
Kern	Zuordnung	δ [ppm]
^1H	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\underline{\text{CH}}_3)\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2)_6$	3,3 d
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\underline{\text{H}}^{2,3}_4\text{CHNN}(\underline{\text{CH}}_3)\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2)_6$	7,0 d / 7,6 d
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\underline{\text{H}}^2_4\text{CHO})_2)_6$	7,3 dd
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{HNN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2)_6$	7,6 d
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\underline{\text{H}}^3_4\text{CHO})_2)_6$	7,8 d
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{HO})_2)_6$	9,9 s
^{31}P	$\text{N}_3\underline{\text{P}}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2)_6$	11,4
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNN}(\text{CH}_3)\underline{\text{P}}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2)_6$	63,9

Für alle nachfolgend synthetisierten Dendrimere wird der Gerüstaufbau über die zwei beschriebenen repetitiven Syntheseschritte bis zur vierten bzw. fünften Generation fortgeführt. Es erfolgt dann die Einführung der unterschiedlichen funktionellen Gruppen.

4.3.2 Einbringen funktioneller Gruppen

Für die nachfolgenden Oberflächenanwendungen wird ein Dendrimer der vierten Generation bevorzugt. Deshalb wird die Einführung der funktionellen Gruppen in diesem Fall immer von einem Grundgerüst $\text{G}_\text{C}4$ ausgehend beschrieben werden.

4.3.2.1 Darstellung von $\text{G}_\text{C}4$ -MMH



Bevor der Dendrimer $\text{G}_\text{C}'4$ mit Monomethylhydrazin zu 4- $\text{G}_\text{C}4$ -MMH umgesetzt werden kann, muß dieser über eine Kieselgelsäule filtriert werden. Es werden dadurch nicht entfernte

Verunreinigungen aus der vorangegangenen Stufe beseitigt. Das auftretende Problem der Polymerisation auf der Stufe der Thiolisierung wird dadurch vermieden^[6].

A. Reinigung des Eduktes

Als Absorptionsmittel wurde Kieselgel 60 der Firma Merck verwendet. Da es sich bei diesem Reinigungsschritt nur um eine Filtration handelt und nicht um eine chromatographische Trennung, wird eine geringere Menge an Kieselgel verwendet, als 100 g Kieselgel / 1 g Substanz.

Auf die mit Diethylether vorbereitete Chromatographiesäule wird 1 g ($3,25 \cdot 10^{-5}$ mol) des pulverförmigen Dendrimers $G_C'4$ aufgebracht. Es wird zunächst nur mit Diethylether eluiert. Der Dendrimer fällt dabei auf der Säule aus, da er nicht in Diethylether löslich ist. Mittels fluoreszierender Dünnschichtchromatographiekarten kann die Abtrennung der in Diethylether löslichen Verunreinigung verfolgt werden. Werden chromatographisch keine Verunreinigungen mehr beobachtet, wird das Lösungsmittel von Diethylether auf THF umgestellt. Der Dendrimer wird dadurch wieder in Lösung gebracht und kann eluiert werden. Die Verbindung kann als farblose Fraktion erkannt werden. Unter UV-Licht ist die Substanz ebenfalls zu erkennen. Nachdem die Fraktion aufgefangen worden ist, wird mit mindestens 400-500 mL weiter eluiert. Die aufgefangene Lösung wird maximal eingeeengt und anschließend der Dendrimer als weißes Pulver durch ein Lösungsmittelgemisch Diethylether/Pentan 1:1 ausgefällt. Man lässt den Niederschlag absetzen und filtriert mittels einer Filtrierkanüle die überstehende klare Lösung ab. Der Dendrimer wird im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 0,65 g

B. Synthese des Dendrimers G_C4 -MMH

In einem 100 mL-Schlenkgefäß werden 0,65 g ($2,11 \cdot 10^{-5}$ mol) des gereinigten Dendrimers $G_C'4$ unter Rühren in 10 mL THF gelöst. Es werden 120 μ L ($2,23 \cdot 10^{-3}$ mol) Methylhydrazin zur Reaktionslösung gegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur kräftig rühren gelassen. ^{31}P -spektroskopisch kann das Ende der Reaktion überprüft werden.

Der Dendrimer wird mit einem Lösungsmittelgemisch Diethylether/Pentan 1:1 ausgefällt. Die überstehende klare Waschlösung wird vom abgesetzten Niederschlag mittels einer Filtrierkanüle abfiltriert. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird mit demselben Lösungsmittelgemisch noch zweimal unter starkem 20 minütigen Rühren gewaschen. Der Dendrimer wird im Vakuum getrocknet.

Diese Verbindung muß sofort weiter umgesetzt werden, da ihre Zersetzung unmittelbar eintritt.

Ausbeute: 0,8g (113,7%)*

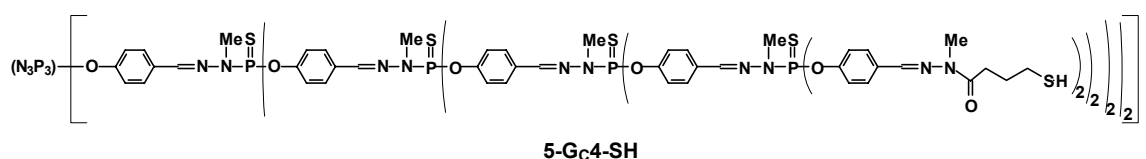
Literatur : 95 % ^[7]

*Dieser Wert kann nicht als absolut angesehen werden, da aufgrund der Moleküleigenschaften die vorhandenen Lösungsmittel nicht vollständig von der Verbindung entfernt werden können. Für die Umsetzung in der nächsten Stufe wird dieser Wert allerdings als Richtwert verwendet, da dieser nicht zu stöchiometrischen Rechnungen herangezogen wird, weil das Reagenz im Überschuß eingesetzt wird.

Tabelle 4-5: ¹H- und ³¹P-{¹H}-NMR-Daten von 4-G_C4-MMH in CDCl₃

Kern	Zuordnung	δ [ppm]
¹ H	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(<u>CH</u> ₃)H) ₂) ₂) ₂) ₆	2,7 s
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(<u>CH</u> ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)H) ₂) ₂) ₂) ₆	3,2 s
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(<u>CH</u> ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃) <u>H</u>) ₂) ₂) ₂) ₆	5,5 s
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ <u>H</u> ^{2,3} ₄ CHNN(CH ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)H) ₂) ₂) ₂) ₆	7,0 – 7,4 m
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ <u>C</u> ^{2,3} ₄ CHNN(CH ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)H) ₂) ₂) ₂) ₆	7,6 s
³¹ P	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ <u>H</u> ^{2,3} ₄ CHNN(CH ₃) <u>P</u> (S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)H) ₂) ₂) ₂) ₆	62, 5 s

4.3.2.2 Darstellung von G_C4-SH



In einem speziell angefertigten, besonders dickwandigem 100 mL-Druckschlenkgefäß werden 0,8 g ($2,39 \cdot 10^{-5}$ mol) G_C4-MMH unter starkem Rühren in 1,5 mL γ -Thiobutyrolacton gelöst. In der Literatur gibt es keine konkreten Angaben über die verwendeten Mengen an γ -Thiobutyrolacton. Da γ -Thiobutyrolacton als Reagenz und Lösungsmittel eingesetzt wird, werden pro 0,5 bis 1 g Dendrimer 2-2,5 mL γ -Thiobutyrolacton verwendet. Man beginnt langsam auf 55°C zu erhitzen. Die Temperatur wird drei Tage lang aufrecht erhalten. ³¹P-spektroskopisch kann das Ende der Reaktion nachgewiesen werden.

Die Reaktionslösung kühlt langsam auf Raumtemperatur ab. Der Dendrimer wird in Form eines weißen Pulvers mit mindestens 80 mL Diethylether ausgefällt. Der Reinigungsvorgang

wird wie in den bereits vorher beschriebenen Synthesestufen unter starkem Rühren durchgeführt. Die überstehende Waschlösung wird filtriert und noch zweimal mit reinem Diethylether nachgewaschen. Als letzter Schritt wird der Dendrimer noch einmal mit reinem Pentan gewaschen, um Diethylether aus den Kavitäten zu entfernen.

Der Dendrimer wird wie im Falle von G_C4-MMH nur leicht im Vakuum getrocknet. Bei -30°C unter Stickstoff und Lichtabschluß ist die Substanz mindestens ein Jahr haltbar.

Ausbeute: 0,51g (40 %)

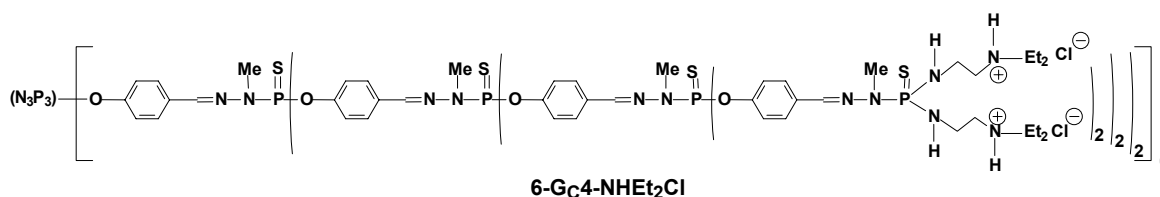
Literatur: 95 %^[8,9]

Summenformel: C₁₈₇₂H₂₁₆₀N₃₇₅O₂₈₂P₉₃S₁₈₆

M = 43273 g/mol

Tabelle 4-6: ¹H-, und ³¹P-{¹H}-NMR-Daten von G_C4-SH in CDCl₃

Kern	Zuordnung	δ [ppm]
¹ H	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)COCH ₂ CH ₂ CH ₂ <u>SH</u>) ₂) ₂) ₂) ₆	1,31 s
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)COCH ₂ <u>CH</u> ₂ CH ₂ SH) ₂) ₂) ₂) ₆	1,92 s
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)COCH ₂ CH ₂ <u>CH</u> ₂ SH) ₂) ₂) ₂) ₆	2,52 s
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)CO <u>CH</u> ₂ CH ₂ CH ₂ SH) ₂) ₂) ₂) ₆	2,87 s
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)(OC ₆ H ₄ CHNN(<u>CH</u> ₃)COCH ₂ CH ₂ CH ₂ SH) ₂) ₂) ₂) ₆	3,23 s
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)(OC ₆ <u>H</u> ^{2,3} ₄ <u>CH</u> ₃ NN(CH ₃)COCH ₂ CH ₂ CH ₂ SH) ₂) ₂) ₂) ₆	7,1-7,8 m
³¹ P	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃) <u>P</u> (S)(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)COCH ₂ CH ₂ CH ₂ SH) ₂) ₂) ₂) ₆	62,2 s

4.3.2.3 Darstellung von G_C4-NHEt₂Cl

In einem 100 mL-Schlenkgefäß werden 0,585 g ($2,6 \cdot 10^{-5}$ mol) G_C4 in 40 mL THF unter Rühren gelöst. Über eine Spritze werden tropfenweise 350 µL ($2,5 \cdot 10^{-5}$ mol) Diethylethylendiamin zur Reaktionslösung gegeben. Noch während des Zutropfens fällt der Dendrimer aus. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Ende der Reaktion wird ³¹P-NMR-spektroskopisch überprüft. Als Lösungsmittel wird CD₃OD verwendet.

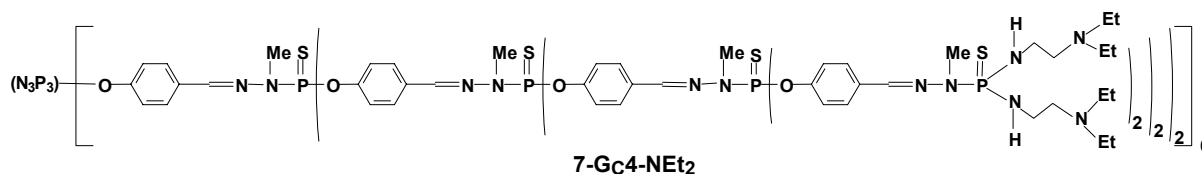
Der weiße Feststoff wird zweimal mit jeweils 40 mL THF unter starkem Rühren 20 Minuten gewaschen. Der Dendrimer wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,6 g (68 %)

Literatur: 95 %^[10]

Tabelle 4-7: ¹H- in d₆-DMSO und ³¹P-{¹H}-NMR-Daten von G_C4-NHEt₂Cl in CD₃OD

Kern	Zuordnung	δ [ppm]
¹ H	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ <u>C</u> _H ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₂) ₆	1,3 s
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(<u>C</u> _H ₃)P _{1,2,3,4} (S)NH <u>C</u> _H ₂ <u>C</u> _H ₂ NH(<u>C</u> _H ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₂) ₆	3,0 – 3,5 m
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)N <u>H</u> CH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₂) ₆	5,6 bs
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ <u>H</u> ₄ ²) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₂) ₆	7,0 – 7,5 m
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ <u>H</u> ₄ ³) ₆ <u>C</u> _H NN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₂) ₆	7,7 – 8,2 m
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ N <u>H</u> (CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₂) ₆	10,8 s
³¹ P	N ₃ <u>P</u> ₃ -(((..(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₂) ₆	8,4
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃) <u>P</u> _{1,2,3} (S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₂) ₆	62,0
	N ₃ P ₃ -(((..(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃) <u>P</u> ₄ (S)NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl) ₂) ₂) ₂) ₆	69,4

4.3.2.4 Darstellung der freien Base G_C4-NEt₂

Es werden 0,1 g ($2,97 \cdot 10^{-5}$ mol) G_C4-NHEt₂Cl in 10 mL bidestilliertem Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Rühren tropfenweise 10 mL einer hergestellten NaOH-Lösung (0,0011 g, $2,85 \cdot 10^{-4}$ mol) gegeben. Man beobachtet zunächst nur eine Trübung der Lösung. Der Dendrimer fällt gegen Ende der Zugabe als weißer voluminöser Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wird mit einer Filtrierkanüle abfiltriert und der Dendrimer im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt ist stark hygroskopisch und wird unter Inertgas gelagert.

Tabelle 4-8: ¹H- und ³¹P-{¹H}-NMR-Daten von G_C4-NEt₂ in d₈-THF

Kern	Zuordnung	δ [ppm]
¹ H	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ <u>CH</u> ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	0,8 bs
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ <u>CH</u> ₂ N(<u>CH</u> ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	2,4-2,5 bs
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(<u>CH</u> ₃)P _{1,2,3,4} (S)NH <u>CH</u> ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	3,3 d
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)N <u>H</u> CH ₂ CH ₂ NCH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	4,2 bs
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ <u>H</u> ₄) ₆ <u>C</u> HNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	7,1-7,8 m
³¹ P	N ₃ <u>P</u> ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃)P(S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	9,2 s
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃) <u>P</u> _{1,2,3} (S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	61,9 s
	N ₃ P ₃ -(((...(OC ₆ H ₄) ₆ CHNN(CH ₃) <u>P</u> ₄ (S)NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂) ₂) ₂) ₆	69,6 s

Die unter 4.3.2.2 und 4.3.2.3 beschriebenen Dendrimere werden ebenfalls als Dendrimere fünfter Generation verwendet.

4.4 Präparation von Dendrimer-Cluster-Schicht-Systemen an Oberflächen

Zur Präparation der Dendrimer-Cluster-Systeme werden sowohl unterschiedliche Techniken, als auch mehrere unterschiedliche Substrate verwendet. Die verwendeten Substrate, Glas, Silizium, TEM-Kohlenstoff- und TEM-SiC-Grid, wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Oberflächenbenetzung durch den Dendrimer getestet.

Substrate wie Glas oder Silizium-Wafer werden vor ihrer Verwendung mit Ethanol (reinst) mechanisch gereinigt und anschließend mit Dust Off (Difluoroethan, als Pressluftersatz) abgeblasen, um sie von Staub- oder Schmutzpartikeln zu befreien.

Für die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen werden kohlenstoff-beschichtete Kupfergrids mit einer Maschenweite von 300 mesh und siliziummonoxid-beschichtete Kupfergrids mit einer Maschenweite von ebenfalls 300 mesh verwendet.

Es werden im Folgenden die verschiedenen Methoden zur Oberflächenpräparation vorgestellt.

- *Phasengrenzflächen-Technik*
- *Langmuir-Blodgett-Technik*
- *Absenk-Technik*
- *Spin-Coating*

4.4.1 Phasengrenzflächen-Technik^[10]

4.4.1.1 Allgemeine Versuchsbeschreibung

Das hier zu beschreibende Zwei-Phasen-System aus Dichlormethan und Wasser zeichnet sich dadurch aus, dass die organische Phase mit der höheren Dichte entgegen der Schwerkraft auf der Wasseroberfläche aufschwimmt. Damit sich das Zwei-Phasen-System in dieser Art und Weise anordnen kann, müssen die verwendeten Glasgefäße absolut fettfrei sein. Zu diesem Zweck werden die Glasgeräte nach vorheriger Reinigung im KOH/Isopropanol-Bad mit Chromschwefelsäure ausgespült. Bevorzugt werden Gefäße mit einem Durchmesser von 1,5-2 cm verwendet. Die Füllstandshöhe des Wassers sollte mindestens 3 cm betragen, damit die durchhängende Dichlormethanphase nicht den Boden des Gefäßes berühren kann. Zum Befüllen der Gefäße wird bidestilliertes Wasser verwendet. Die aufgetropfte Dichlormethanphase sollte sich ausschließlich in der Mitte der Wasseroberfläche befinden und keinen Kontakt mit den Gefäßwänden haben. Vor dem

Auftropfen der Reaktionslösungen in Dichlormethan wird die Wasserphase zunächst mit einigen Tropfen Dichlormethan gesättigt, damit sich eine zweite Phase am Boden bildet.

Mit einer Pipette wird eine dendrimerhaltige Dichlormethan-Lösung auf die Wasseroberfläche aufgetropft. Ist das Lösungsmittel vollständig verdampft, wird eine Au_{55} -Cluster-Lösung in Dichlormethan ebenfalls mittels einer Pipette aufgebracht. Die Probennahme erfolgt sofort nach dem vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels. Das Substrat wird senkrecht in die Phasengrenzfläche eingetaucht und direkt wieder herausgezogen. Die so belegten Substrate werden 30 Minuten an Luft getrocknet.

Nach diesem Verfahren hergestellte Proben wurden standardmäßig mittels Transmissions-elektronenmikroskopie untersucht. Dafür werden als Substrate kohlenstoff-beschichtete oder siliziummonoxidbeschichtete Kupfergrids verwendet, jeweils mit einer Maschenweite von 300 mesh.

Die verwendete 5- G_4 -SH-Dendrimer-Lösung in Dichlormethan hatte eine Konzentration von $6 \cdot 10^{-6}$ mol/L (1 mg / 4 mL). Die Konzentration der $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ -Cluster-Lösung betrug $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L (1 mg / 2 mL). Variiert wurde in den jeweiligen Versuchen die aufgebrachte Menge, die hier durch die Tropfenanzahl angegeben wird.

63 Tropfen aus den verwendeten Pasteur-Pipetten entsprechen einem Volumen von 2 mL einer Dichlormethan-Lösung.

Tabelle 4-9: Lösungsvolumina

5-G_4-SH	$[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ (1)
[Tropfen]	[Tropfen]
1	1
5	1
10	1
50	1

4.4.2 Langmuir-Blodgett-Technik

4.4.2.1 Allgemeine Versuchsbeschreibung

Der Oberflächenpräparation mittels der Langmuir-Blodgett-Technik liegt das gleiche Zwei-Phasen-System wie unter 4.4.1 bereits beschrieben zugrunde.

Die verwendete Apparatur besteht aus einem mit Wasser gefüllten Trog, in den ein Substrat eingetaucht wird. Dieses ist in einer Halterung eingespannt und wird über einen Motor hinein- und herausbewegt.

Der Trog kann aus Teflon oder Glas bestehen. Die Verwendung eines Teflon- oder Glastroges führt zu unterschiedlichen Menisken des Wassers. Im Falle des Teflons wird ein konvexer Meniskus beobachtet, bei der Verwendung von Glas ein konkaver. Es ist unbedingt erforderlich absolut fettfreie Tröge zu verwenden, um die organische Phase, respektive einen Film auf der Wasseroberfläche organisieren zu können. Zu diesem Zwecke wird der Glastrog nach vorheriger Reinigung im KOH/Isopropanol-Bad mit Chromschwefelsäure behandelt und danach gründlich mit Wasser gespült. Es können so zusätzlich oberflächenaktive Substanzen, die auf den Materialoberflächen anhaften, entfernt werden. Der Teflontrog wird mit Ethanol (reinst) gründlich ausgerieben und mit Dust Off (Difluoroethan, als Pressluftersatz) von Staubpartikeln befreit. Da eine Reinigung mit Chromschwefelsäure bei Teflon nicht durchführbar ist, findet dieses Trogmaterial im Folgenden keine häufige Verwendung.

In einen mit Wasser gefüllten Langmuir-Blodgett-Trog aus Teflon oder Glas wird das zu verwendende Substrat bis auf 1 mm eingetaucht, um den sich am Halter des Substrates bildenden Meniskus möglichst klein zu halten. Bevor auf die Wasseroberfläche aufgetropft werden kann, müssen Staubpartikel, die z. T. aus den Trögen, z. T. aus der Luft stammen, entfernt werden. Dazu wird ein dünner PET-Schlauch verwendet, der an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Mit diesem wird die Wasseroberfläche so lange abgesaugt und wieder mit frischem Wasser aufgefüllt bis keine Partikel mehr auf der Oberfläche zu sehen sind. Auf die frische und staubfreie Wasseroberfläche wird durch Auftropfen mittels einer Spritze eine Dendrimer-Lösung in Dichlormethan aufgebracht. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Dichlormethan-Lösung nicht durch die Wasserphase hindurchtropft. Man beobachtet, wie sich ein dünner Film auf der gesamten Oberfläche ausbreitet, konzentriert jedoch um das eingetauchte Substrat herum. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird in einem zweiten Schritt eine weitere Lösung, Au₅₅-Cluster gelöst in Dichlormethan, mittels einer Spritze in der Nähe des Substrates aufgegeben. Nachdem sich das Lösungsmittel verflüchtigt hat, wird der gebildete Film durch langsames Herausziehen des Substrates aus der Wasserphase auf dieses übertragen. Der Motor kann Substrate maximal (100 %) mit einer Geschwindigkeit von 10 cm/min bewegen. Es wird bei allen durchgeführten Versuchen eine Geschwindigkeit des Motors von 10 % (1 cm/min) eingestellt.

Nach dem Herausziehen der Substrate werden diese sofort vorsichtig mit Dust Off abgeblasen, um anhaftende Wassertropfen zu entfernen.

4.4.2.2 Präparation von Dendrimerfilmen auf Substraten

Von dem verwendeten Dendrimer 5-G₄-SH wird eine Lösung in Dichlormethan mit einer Konzentration von 1 mg/10 mL (10^{-6} mol/L) hergestellt. Variiert wird in den jeweiligen Versuchen die aufgebrachte Menge, die hier durch die Tropfenanzahl angegeben wird. Bei den verwendeten Spritzen entsprechen 50 Tropfen einem Volumen von 150 µL Dendrimer-Lösung.

Tabelle 4-10: Zusammenfassung der Versuchsparameter der auf Glas präparierten Dendrimer-Schichten

Glas-Substrate		
Winkel [°]	Trogmaterial	Tropfen-Anzahl
90	Teflon	50
30	Glas	15
30	Glas	10

Tabelle 4-11: Zusammenfassung der Versuchsparameter der auf Silizium-Wafern präparierten Dendrimer-Schicht

Silizium-Wafer		
Winkel [°]	Trogmaterial	Tropfen-Anzahl
30	Glas	15

4.4.2.3 Aufbringen von Goldclustern auf zuvor präparierten Dendrimer-Schichten

Es wird eine Lösung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ in Dichlormethan mit einer Konzentration von 1 mg/10 mL (10^{-6} mol/L) hergestellt. Bei den verwendeten Spritzen entsprechen 50 Tropfen einem Volumen von 150 μL Dendrimer-Lösung bzw. Cluster-Lösung.

Tabelle 4-12: Zusammenfassung der Versuchsparameter der auf Dendrimer-beschichteten Glassubstraten gemachten Versuche zum Aufbringen von Cluster-Schichten

Glassubstrate			
Winkel [°]	Trogmaterial	Tropfenanzahl / Dendrimer	Tropfenanzahl / Cluster
30	Glas	10	2
30	Glas	10	1
30	Glas	10	5

Tabelle 4-13: Zusammenfassung der Versuchsparameter der auf Dendrimer-beschichteten Silizium-Wafern gemachten Versuche zum Aufbringen von Cluster-Schichten

Silizium-Wafer			
Winkel [°]	Trogmaterial	Tropfenanzahl / Dendrimer	Tropfenanzahl / Cluster
30	Glas	10	2
30	Glas	10	5
30	Glas	10	1

Tabelle 4-14: Zusammenfassung der Versuchsparameter der auf Dendrimer-beschichteten C-Kupfergrids gemachten Versuche zum Aufbringen von Cluster-Schichten

C-Kupfergrid			
Winkel [°]	Trogmaterial	Tropfenanzahl / Dendrimer	Tropfenanzahl / Cluster
30	Glas	10	5
30	Glas	50	1

Parallel zu den TEM-Grids wird ein Glas-Substrat als AFM-Referenz beschichtet.

4.4.3 Absenk-Technik (Surface Lowering Technik)

4.4.3.1 Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Präparation von Dendrimer-Filmen auf Substraten

In einer Petrischale (Durchmesser 50 mm) wird ein Substrat auf zwei Bodenplättchen (3 mm hoch) abgelegt. Auf dieses werden zwei 1 mm dicke Glasplättchen aufgelegt, die als Abstandhalter zwischen dem Substrat und einer 25x25 mm² messenden Glasplatte mit einem zentrierten Loch (Durchmesser 5 mm) fungieren. Befüllt man die Schale mit Wasser so bildet sich im Loch der Glasplatte ein konkaver Meniskus aus.

Wie bereits unter 4.4.2.1 beschrieben, muß die Wasseroberfläche vor ihrer Belegung von Staubpartikeln befreit werden. Dies geschieht nach derselben Methode.

Auf die gereinigte Wasseroberfläche wird mittels einer Pipette eine Dendrimer-Lösung von 5-G_C4-SH in Dichlormethan aufgetropft.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Wasserstand abgesenkt und der entstandene Film direkt auf dem Substrat abgelegt. Um den Wasserstand abzusenken, bedient man sich eines dünnen, an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossenen, PE-Schlauches, der Wasser aus dem Gefäß herausaugt. Um anhaftende Wassertropfen vom Substrat zu entfernen, wird dieses mit Dust Off (Difluoroethan, als Pressluftersatz) getrocknet. Die Konzentrationen der verwendeten Dendrimer-Lösungen betrugen $6 \cdot 10^{-8}$ mol/L, $6 \cdot 10^{-9}$ mol/L und $6 \cdot 10^{-10}$ mol/L.

Es wird jeweils 1 Tropfen der jeweiligen Lösungen verwendet. Bei den verwendeten Pasteur-Pipetten entspricht ein Volumen von 2 mL 63 Tropfen einer dendrimerhaltigen Dichlormethan-Lösung.

Die so hergestellten Dendrimer-Filme wurden auf ihre Stabilität bei erneutem Kontakt mit Dichlormethan getestet. Sie zeigen keine Beschädigung der Schicht und lösen sich nicht wieder vom Substrat ab.

4.4.3.2 Aufbringen von Goldclustern auf zuvor präparierten Dendrimer-Schichten durch Auftropfen

Für das Aufbringen von Goldclustern auf zuvor präparierten Dendrimer-Schichten nach der Absenktechnik stehen drei unterschiedliche Vorgehensweisen zur Verfügung, die im Folgenden erläutert werden. Für die Dendrimer-Lösung, bestehend aus 5-G₄-SH in Dichlormethan, wird eine Konzentration von 10^{-6} mol/L verwendet. Die Konzentration der verwendeten [Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆]-Cluster-Lösung beträgt 10^{-6} mol/L. Bei den verwendeten Pasteur-Pipetten entsprechen 63 Tropfen einem Volumen von 2 mL einer Dichlormethan-Lösung.

1.) Nachdem der Dendrimer-Film (1 Tropfen der Lösung) durch Absenken des Wasserniveaus auf dem Substrat abgelegt worden ist, wird die trockene Filmoberfläche durch erneutes Auffüllen der Petrischale wieder mit Wasser bedeckt. Auf die gereinigte Wasseroberfläche wird 1 Tropfen einer Au₅₅-Cluster-haltigen Dichlormethan-Lösung aufgebracht. Ist das Lösungsmittel verdampft, wird der entstandene Film, durch Absenken der Füllstandshöhe, auf das unter Wasser befindliche dendrimer-beschichtete Silizium-Substrat abgelegt. Nach dem Herausnehmen wird das Substrat durch Abblasen mit Dust Off getrocknet.

2.) Der auf der Wasseroberfläche gebildete Dendrimer-Film wird nicht abgesenkt. Es wird direkt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels die Cluster-Lösung auf den schwimmenden Dendrimer-Film aufgetropft. Ist auch dieses Lösungsmittel abgedampft, wird der zurückbleibende Film auf dem unter Wasser befindlichen Substrat abgelegt.

Tabelle 4-15: Zusammenfassung der Versuchsparameter

Substrat	Tropfenanzahl Dendrimer	Tropfenanzahl Cluster
Silizium	1	1
Silizium	1	2
TEM-C-Grid	1	3

3.) Der abgesenkte Dendrimer-Film wird erneut mit Wasser bedeckt. Es wird Cluster-Lösung mittels einer Pipette direkt unter Wasser auf dem Dendrimer-Film abgelegt. Da Dichlormethan in Wasser löslich ist, diffundiert der Lösungsmitteltropfen nach einiger Zeit in die Wasserphase und die Cluster bleiben auf der Dendrimer-Schicht zurück.

Tabelle 4-16: Zusammenfassung der Versuchsparameter für das Ablegen von Clustern unter Wasserabschluss

Substrat	Tropfenanzahl Dendrimer	Tropfenanzahl Cluster	Versuchsdauer / h
Silizium	1	2	2,5
Silizium	1	3	2*
Silizium	1	3	3
Glaskohlenstoff	1	1	2,5
Glaskohlenstoff	1	3	3
TEM-C-Grid	1	3	2

*Bei diesem Versuch wird nach 2 Stunden abgebrochen, dabei wird die noch verbleibende Cluster-Lösung abgesaugt, der Wasserstand abgesenkt und das Substrat mit Dust Off getrocknet.

4.4.3.3 Ablegen von Goldclustern auf Substraten unter Wasser-Abschluß – Synthese von Mikrokristalliten

Bei diesen Versuchen werden $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ -Cluster-haltige Dichlormethan-Lösungen in der verwendeten Versuchsanordnung der Absenktechnik unter Wasserabschluss auf feste Substrate aufgetropft.

Tabelle 4-17: Zusammenfassung der Versuchsparameter für die Synthese von Mikrokristalliten

Substrat	Tropfenanzahl Cluster	Versuchsdauer / h
Silizium	1	4,5
Silizium	2	4
TEM-C-Grid	3	4,5

4.4.4 Spin-Coating

4.4.4.1 Versuchsbeschreibung zur Präparation von Dendrimer-Filmen auf Substraten

In dem verwendeten Spin-Coater werden aufgrund der Größe des vorhandenen Probenhalters standardmäßig Silizium-Substrate einer Größe von 9x9 mm verwendet. Diese werden mit Ethanol (p.a.) mechanisch gereinigt und mit Dust Off von Staubpartikeln befreit.

Es wird eine Dendrimer-Lösung 5-G_C4-SH in Dichlormethan mit einer Konzentration von 10^{-6} mol/L verwendet.

Man legt das Substrat in der Mitte des Spin-Coaters auf den Probenhalter auf. Das Substrat wird während der Rotation durch Anlegen eines Vakuums an seinem Platz gehalten. Das verwendete Geschwindigkeitsprogramm läuft folgendermaßen ab:

Rotationssequenz 1: 100 Umdrehungen/Min., 5 s,

Rotationssequenz 2: 4000 Umdrehungen/Min., 10 s.

Bei Rotation der Rampe 1 werden 6 Tropfen Dendrimer-Lösung so auf das Substrat aufgetropft, dass es vollständig bedeckt ist. Die Rampe 2 beschleunigt das Substrat, so dass die überstehende Lösung zu den Rändern hin verdrängt wird.

Nach beendeter Rotation kann das Substrat aus dem Gerät herausgenommen werden.

4.4.4.2 Versuchsbeschreibungen zur Präparation von Cluster-Filmen auf durch Spin Coating präparierten Dendrimer-Monolagen durch Auftropfen von Cluster-Lösungen

Ein wie unter 4.4.4.1 beschrieben vorbereitetes Substrat wird in einem verschließbaren Gefäß auf einem Halter abgelegt. Das Gefäß ist mit Dichlormethan gefüllt, so dass beim Verschließen innerhalb des Gefäßes eine Dichlormethan-Atmosphäre entsteht. Die Oberfläche des Substrates wird nun mit 2-3 Tropfen einer [Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆]-Cluster-haltigen Dichlormethan-Lösung (Konzentration: 10^{-6} mol/L) vollständig bedeckt. Das Gefäß wird verschlossen, womit die Verdampfung des Lösungsmittels und damit die Reaktionszeit mit der Dendrimer-Schicht auf etwa 1 Stunde verlängert werden kann.

Je nach weiterer Behandlung und Versuchsverlauf der Probe wird diese nach Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Gefäß herausgenommen oder z. T. bis zu vier Wochen unter der Dichlormethan-Atmosphäre gehalten.

4.4.4.3 Versuchsbeschreibungen zur Präparation von Cluster-Filmen auf durch Spin Coating präparierten Dendrimer-Monolagen durch „Self-Assembly“ unter Inertgas-Atmosphäre

Für die Oberflächenbelegung mit Clustern durch einen „Self-Assembly“-Prozess wird zunächst die Dendrimer-Schicht, wie unter 4.4.4.1 beschrieben, präpariert, allerdings unter einer Argon-Atmosphäre. Der gesamte Probenraum des Spin-Coaters wird für 15 Minuten mit Argon gespült.

Das mit einer Dendrimer-Schicht modifizierte Substrat wird unter Argon in eine $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ -Cluster-haltige Dichlormethan-Lösung überführt und für einen Zeitraum von 1,5 h (Haltbarkeit der Cluster-Lösung bis zur Bildung größerer kolloidaler Teilchen) eingetaucht. Bevor das Substrat mit Dust Off getrocknet wird, taucht man es zur Nachbehandlung kurz in Dichlormethan. Es soll dadurch die Bildung von Multischichten verhindert, sowie eventuell überschüssiges Clustermaterial abgespült werden.

4.5 Versuchsbeschreibungen zur Herstellung wasserlöslicher Dendrimer-Cluster-Systeme

In einem 100 mL-Kolben wird entsprechend dem Verhältnis 1:1 oder 3:1 (Dendrimer : Cluster) eine eingewogene Menge des Dendrimers 7-G_C4-NEt₂ unter N₂ in 10 mL THF unter Rühren gelöst. Die einzusetzende Menge des Clusters $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6]$ wird in 11 mL bidestilliertem Wasser gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Innerhalb von 45 Minuten wird die Cluster-Lösung unter starkem Rühren zugetropft.

Tabelle 4-18: Einwaagen und Stoffmengen für das Verhältnis 1:1 (Dendrimer : Cluster)

Substanzen	7-G _C 4-NEt ₂	$[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6]$
Masse [mg]	22	12
Stoffmenge [mol]	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4-19: *Einwaagen und Stoffmengen für das Verhältnis 3:1 (Dendrimer : Cluster)*

Substanzen	7-G _C 4-NEt ₂	[Au ₅₅ (PPh ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H) ₁₂ Cl ₆]
Masse [mg]	66	12
Stoffmenge [mol]	2,2 · 10 ⁻⁶	7,2 · 10 ⁻⁷

- [1] G. Schmid, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 241.
- [2] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schönauer, *Polyhedron* **1988**, 7, 605.
- [3] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 845-880.
- [4] N. Launay, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 51-58.
- [5] Dissertation N. Launay, CNRS LCC, Toulouse, **1995**.
- [6] Diplomarbeit E. Emmrich, Universität Essen, **2000**.
- [7] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9764.
- [8] G. Schmid, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, C.-O. Turrin, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 9.
- [9] Dissertation C.-O. Turrin, Université Paul Sabatier Toulouse, **2000**.
- [10] C. Loup, M.-A. Zanta, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, No. 12, 3644-3650.
- [11] G. Schmid, M. Bäumle, N. Beyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1, 181.
- [12] O. Vidoni, T. Reuter, V. Torma, W. Meyer-Zaika, G. Schmid, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3188.

5 Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung sah die Anordnung geschlossener Thiol-funktionalisierter Dendrimer-Monolagen auf festen Substraten vor, auf denen $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ -Cluster hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber ihrer Unterlage untersucht werden sollten.

Versuche, Dendrimer-Monolagen an der Phasengrenzfläche Dichlormethan/Wasser zu erzeugen, und darauf $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ -Cluster-Monolagen zu deponieren gelangen zwar prinzipiell, wurden aber wegen der schlechten Reproduzierbarkeit nicht weiter betrieben.

Deshalb wurde versucht, mittels einer modifizierten Langmuir-Blodgett-Apparatur Dendrimere in Form einer geschlossenen Monolage auf verschiedene Substrate zu übertragen.

Bis auf Glas und Silizium erfüllten die ausgewählten Träger nicht die gestellten Anforderungen an die benötigte Oberflächenrauheit und die Benetzbarkeit gegenüber den zu verwendenden Dichlormethan-Lösungen. Mit einem Übertragungswinkel von 30° war es möglich, zu großen Teilen geschlossene Dendrimer-Monolagen auf Glas- und Silizium-Oberflächen in vergleichbarer Qualität abzulegen.

Bei dem Versuch, auf den präparierten Dendrimer-Monolagen $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster in Form einer Monolage zu generieren, konnte die Anwesenheit von Clustern nicht nachgewiesen werden. Erklären lässt sich diese Beobachtung damit, dass die Cluster auf der Wasseroberfläche nicht komprimiert wurden, und so deren Konzentration in den untersuchten zentralen Bereichen offensichtlich zu niedrig waren.

Bei der hier als Absenk-Technik bezeichneten Vorgehensweise bedient man sich des Absenkens von auf einer Wasseroberfläche gespreiteten Filmen.

Auf Silizium-Substraten konnten mittels dieser Technik Dendrimer-Monolagen mit einer Schichtdicke von 2,5 nm erzeugt werden, die zu 99% geschlossen sind.

Die Generierung von Cluster-Monolagen auf derartigen dendrimermodifizierten Oberflächen konnte mittels REM und AFM nicht nachgewiesen werden. Allerdings war ein deutliches Goldsignal im EDX-Spektrum detektierbar, das auf die Anwesenheit von Clustern in der Dendrimer-Schicht schließen ließ.

Um die Reaktionszeiten zwischen Au_{55} -Cluster und Dendrimer-Oberfläche zu verlängern, wurden mittels der Absenk-Technik die Dendrimer-Schicht und die Cluster-Lösung unter Wasserabschluss zu Reaktion gebracht.

Bei dieser Vorgehensweise bildeten sich Mikrometer-große Kristallite im Randbereich, Nanometer-große Kristallite im zentralen Bereich. Die bis zu 1 μm großen in Form von Rhombendodekaedern vorliegenden goldhaltigen Kristallite konnten im REM, TEM und AFM abgebildet werden. Spezielle Röntgenbeugungsexperimente bestätigten, dass die Au_{55} -Clustern in diesen Mikrokristalliten in einem kubisch raumzentrierten Kristallgitter mit einem Cluster-Cluster-Abstand von 2,66 nm angeordnet sind. Aus den dazugehörigen XPS-Daten war das Fehlen der Chlorliganden und eine Größenverteilung der Teilchen von etwa 2 nm zu erkennen.

Die Mikrokristallite konnten auch in Abwesenheit der Dendrimere unter Anwendung einer klassischen Kristallisationstechnik im Zwei-Phasen-System Dichlormethan/Wasser gezielt synthetisiert werden und wiesen dieselbe Morphologie und Unlöslichkeit auf wie die in Gegenwart der Dendrimere erhaltenen. Die Dendrimere haben folglich keinen erkennbaren Einfluss auf die Bildung der Mikrokristallite. Wasser und Dichlormethan hingegen scheinen bei diesen Versuchsbedingungen eine wichtige Rolle für die Bildung der Kristallite einzunehmen.

Im Innenbereich der Proben konnte durch Zusammenschieben der aufliegenden Schicht ein Goldsignal in den aufgeworfenen Randbereichen aus aufkonzentriertem Dendrimer-Material mittels EDX detektiert werden. Bei einer Schichtdicke von 2,7 nm wurde auf die Anwesenheit von Clustern in der Dendrimer-Schicht geschlossen.

Die Proben unterlagen einem Alterungsprozess. Nach einigen Tagen bildeten sich kleine goldhaltige Partikel. Diese als Nanokristallite bezeichneten Teilchen weisen z. T. regelmäßige Geometrien auf und besitzen laterale Ausdehnungen von 50 nm und eine Höhe von 20 nm. Generell kann das Auftauchen der Cluster aus der Dendrimer-Schicht und ihre Agglomeration zu Nanokristalliten durch die kinetische Instabilität der Au-S-Bindungen unter den vorherrschenden Umgebungsbedingungen erklärt werden. Beim Ablegen der Cluster-Lösung auf der Dendrimer-Schicht nehmen die Dendrimere Lösungsmittel in ihre Kavitäten auf, wodurch Lücken zwischen diesen Dendrimeren auf dem Substrat entstehen. Durch den anschließenden Trocknungsprozess nehmen die Dendrimere ihre vorherige Flächenausdehnung wieder ein, wodurch die Cluster an die Oberfläche transportiert werden. Dort fügen sie sich aus energetischen Gründen zu Nanokristalliten zusammen. Welche genaue Rolle die Anwesenheit von Wasser für die Bildung der Nanokristallite spielt, mag Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein. Bezugnehmend auf die Aufgabenstellung war das Ablegen geschlossener Cluster-Monolagen mit der Absenk-Technik nicht möglich. Im Weiteren musste ein Verfahren gefunden werden, mit dem es möglich ist, Monolagen ohne den Kontakt mit Wasser herzustellen.

Hierzu wurden Dendrimer-Filme mittels Spin-Coating erzeugt.

Mit dieser Präparationsmethode konnten homogene, geschlossene Dendrimer-Monolagen mit einer Schichtdicke von 1,5 nm auf Silizium-Wafern hergestellt werden.

Das Aufbringen von Cluster-Schichten auf diesen Dendrimer-Monolagen durch einen „Self-Assembly“-Prozess (durch Einlegen der Wafer in eine Cluster-Lösung) führte zu 2,7 nm hohen Schicht-Systemen. Obwohl durch das Spin-Coating ein direkter Kontakt mit Wasser vermieden wurde, konnten Nanokristallite nach 5-7 Tagen auf den Oberflächen beobachtet werden.

Nanokristallite konnten auch durch einwöchige Lagerung der Proben in einer Dichlormethan-Atmosphäre erzeugt werden. Es kann festgehalten werden, dass Dichlormethan für diesen Prozess offensichtlich ein notwendiger Parameter ist, da es die mobile Phase für die Cluster darstellt.

Ein Referenzversuch, in dem auf ein Substrat ohne Dendrimer aufgebrachte Au₅₅-Cluster unter einer Dichlormethan-Atmosphäre gelagert wurden, zeigte zwar die Bildung von kolloidalen Teilchen, die mit den beschriebenen Kristalliten nicht identisch waren und auf Zersetzung der Cluster zurückzuführen sind.

Der Dendrimer hat also einen entscheidenden Einfluss auf die Nanokristallitbildung.

Vorversuche zur Reaktivität der Thiol-Gruppen der Dendrimer-Monolagen mit 8 nm-Goldkolloiden, die unter Argon-Atmosphäre präpariert worden waren, führten zu dicht belegten Oberflächen. Die Größenverteilung entspricht der der Ausgangspartikel. Es zeigte sich, dass die Thiol-Funktionen der Dendrimere, wenn sie auf einem Substrat unter einer Inertgas-Atmosphäre organisiert wurden, in der Lage sind, Goldpartikel fest zu binden.

Unter Argon-Atmosphäre dendrimer-beschichtete Substrate wurden unter Inertgas-Atmosphäre in eine clusterhaltige Dichlormethan-Lösung überführt. Die so präparierten Schichten wiesen zum ersten Mal eine zwar ungeordnete, aber homogene Bedeckung der Dendrimer-Filme mit Clustern auf. Dieser Befund ergab sich besonders deutlich aus einer Schichtdicke von 3,7 nm, die dem erwarteten Wert für eine Cluster-Monolage von 2,1 nm auf einer 1,5 nm hohen Dendrimer-Schicht entspricht.

Wird diese unter Inertgas-Atmosphäre präparierte Cluster-Monolage Luft ausgesetzt, bilden sich unter Zusammenwirken mit dem in den Kavitäten der Dendrimere noch gespeicherten Dichlormethan wiederum Nanokristallite.

Ihre Bildung kann durch Lagerung der Oberflächen unter Inertgas-Atmosphäre vermieden werden, weil in einem abgeschlossenen System die Flüchtigkeit des Lösungsmittels stark reduziert ist und somit keine mobile Phase für den Clustertransport gegeben ist.

5 Résumé

L'objectif de la thèse était d'étudier le comportement de monocouches de clusters $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ déposées sur des substrats solides couverts de dendrimères à terminaisons thiol.

L'organisation du couple dendrimère-cluster à l'interface d'un système biphasique composé de dichlorométhane et d'eau a permis d'accéder aux monocouches de clusters fermées. Celles-ci sont ordonnées et forment un réseau hexagonal compact ; par contre la reproductibilité par cette méthode n'est pas suffisamment fiable.

La technique de Langmuir-Blodgett a alors été testée pour déposer des dendrimères sous forme de monocouches fermées.

Parmi les substrats choisis seuls ceux de verre et de silicium obéissaient aux exigences de rugosité et de mouillabilité demandées vis-à-vis des solutions de dichlorométhane.

En utilisant un angle de transfert de 30° , il a été possible de déposer des monocouches de dendrimères fermées sur de grands domaines, avec une qualité comparable pour les substrats de verre et de silicium.

Les différents essais de dépôt de clusters Au_{55} sous forme d'une monocouche sur les substrats précédemment modifiés par les dendrimères n'ont conduit dans aucun cas à une présence de clusters détectable. Cette observation peut être expliquée par le fait que les couches de clusters n'étaient pas comprimées à la surface de l'eau. La concentration des clusters était apparemment trop faible dans les domaines examinés.

La technique nommée ici « technique de l'écluse » consiste à abaisser un film présent à la surface de l'eau pour le déposer sur un substrat.

Sur des supports de silicium, il a été possible par cette technique de déposer des monocouches de dendrimères qui sont fermées à 99 %, avec une épaisseur de couche de 2,5 nm.

Le dépôt de couches de clusters par la même méthode n'a pas été couronné de succès. La visualisation d'une couche de clusters par SEM et AFM n'a pas été réalisable. Par contre un signal d'or net a pu être détecté par analyse dispersive des rayons X (EDX) ce qui indique la présence de clusters, éventuellement dans la couche de dendrimère.

Pour prolonger le temps de réaction entre les clusters Au_{55} et la couche de dendrimère, la surface modifiée par des dendrimères et la solution de cluster ont été mis en contact sous l'eau. Par cette méthode la formation de cristallites de quelques micromètres à la périphérie

des échantillons et de quelques nanomètres dans la partie centrale a été observée. Ces cristaux contenant de l'or présentent une taille allant jusqu'à 1 μm et possèdent une géométrie de type dodécaèdre de losange. Ils ont pu être visualisés par TEM, SEM et AFM. Des expériences spéciales de diffraction des rayons X ont confirmé que ces cristallites sont composées de clusters Au_{55} avec des distances inter-réticulaires entre les plans de 2,66 nm. Leur réseau est cubique centré. Les données de XPS correspondantes ont permis de mettre en évidence l'absence de ligand chlore et une distribution de taille de particules d'environ 2 nm.

Les microcristallites peuvent être synthétisées également en l'absence de dendrimères par une technique de cristallisation classique dans un système biphasique dichlorométhane/eau et les cristallites obtenues présentent les mêmes propriétés que celles obtenues en présence de dendrimères. Les dendrimères n'ont donc pas d'influence particulière sur la formation de microcristallites. Par contre l'eau et le dichlorométhane semblent jouer un rôle important dans leur formation.

En ce qui concerne la partie centrale de l'échantillon, en grattant sa surface avec la pointe d'AFM on a pu détecter la présence d'or par analyse dispersive de rayons X dans les amas créés sur les bords de la zone qui a été grattée. L'épaisseur de la couche de dendrimères a été déterminée à 2,7 nm, ce qui laisse penser à la présence de clusters dans cette couche.

Les échantillons souffrent de vieillissement. Après quelques jours il se forme des petites particules contenant de l'or appelées nanocristallites. Elles présentent par endroits des géométries régulières et elles possèdent des dimensions latérales de 50 nm et une hauteur de 20 nm. Généralement, la réapparition des clusters hors de la couche de dendrimères et leur agglomération pour former des nanocristallites peut être expliquée par l'instabilité cinétique de la liaison Au-S dans les conditions expérimentales utilisées. En déposant la solution de clusters sur la couche de dendrimères, ces derniers reprennent du solvant dans leurs cavités. Des lacunes entre ces dendrimères vont alors se former sur le substrat. Lors du séchage, les dendrimères vont à nouveau s'étendre sur le support pour retrouver leur position initiale, ce qui transporte les clusters vers la surface. Des nanocristallites vont alors se former pour des raisons énergétiques. Quel rôle exact la présence d'eau joue lors de la formation des nanocristallites pourra être l'objectif de travaux ultérieurs.

En ce qui concerne l'objectif de cette thèse, la formation de couches de clusters par cette technique de l'écluse n'a pas conduit à des résultats exploitables. Il a donc fallu imaginer une nouvelle méthode qui permette d'éviter la présence d'eau pendant la préparation des monocouches.

Pour cela, les films de dendrimères ont été préparés par dépôt par centrifugation - Spin Coating. Avec cette méthode des monocouches de dendrimères d'une épaisseur de 1,5 nm ont pu être préparées sur des supports de silicium.

Le dépôt des clusters sur des monocouches de dendrimères par un procédé d'auto-assemblage (par trempage du support dans une solution de clusters) conduit à un système de couches d'une hauteur de 2,7 nm. Bien qu'il n'y ait plus de contact direct avec de l'eau lors du dépôt par centrifugation, des nanocristallites ont pu être observées sur les surfaces 5 à 7 jours après leur préparation.

La formation des nanocristallites a pu être provoquée par stockage des échantillons sous une atmosphère de dichlorométhane pendant une semaine. On peut donc en déduire que le dichlorométhane est un paramètre important lors de ce processus puisqu'il constitue la phase mobile pour les clusters.

Une expérience de référence dans laquelle les clusters d'Au₅₅ déposés sans dendrimère sur un substrat ont été stockés sous une atmosphère de dichlorométhane a montré la formation d'agglomérats, mais qui ne présentaient pas le même aspect extérieur et la même structure que les nanocristallites observées précédemment. Nous avons donc pu montrer pour la première fois que les dendrimères ont une influence sur la formation de nanocristallites.

La réactivité des thiols présents à la surface des monocouches de dendrimères préparées sous atmosphère inerte a été testée avec des colloïdes d'or de 8 nm, ce qui a permis d'obtenir des surfaces bien couvertes de particules. Un histogramme de la surface a montré une distribution de taille correspondant à celle des colloïdes. Ce test a donc prouvé que les thiols des dendrimères peuvent greffer des particules d'or lorsque les expériences sont réalisées sous atmosphère inerte.

Des substrats couverts de monocouches de dendrimères préparées sous atmosphère d'argon ont été transférés sous atmosphère inerte dans une solution de clusters dans le dichlorométhane.

Les couches préparées ainsi ont permis d'obtenir pour la première fois des substrats couverts de clusters de façon homogène mais pas ordonnée. Ceci a pu être prouvé par l'observation d'une épaisseur de couche totale de 3,7 nm. On peut donc penser qu'une couche de clusters a été déposée sur la couche de dendrimères.

Si les échantillons préparés sous atmosphère inerte sont stockés à l'air, le dichlorométhane restant dans les cavités des dendrimères agit ensemble avec l'air et mène à la formation des nanocristallites.

Celle-ci peut être évitée par stockage des échantillons sous une atmosphère inerte parce que la volatilité du solvant est extrêmement réduite dans un système fermé et par conséquent il n'existe pas de phase mobile pour le transport des clusters.

6 Anhang

6.1 Chemikalienliste

Tabelle 6-1: *Verwendete Chemikalien*

Substanz	Bezugsquelle	Reinheit [%]
Chloroform deuteriert	Aldrich	>99,8 (Atom-%)
Chloroform	Roth	>99,5
Dichlormethan	Roth	>99,5
Diethylether	Riedel-de-Haen	>99,5
Diethylethylendiamin	Merck	>98
Dimethylsulfoxid deuteriert	Merck	>99,9
Ethanol	J. T. Baker	>99,8
Hexachlorotriphosphazen	Riedel-de-Haen	-
4-Hydroxybenzaldehyd	Aldrich	>98
$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$	-	-
$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{SO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6$	-	-
$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6$	-	-
Kieselgel 60	Merck	-
Methanol	J. T. Baker	>99,8
Methanol deuteriert	Deutero GmbH	99,8
Methylhydrazin	Fluka	>98
Pentan	Roth	>99,5
Seesand	Roth	-
Tetrahydrofuran	J. T. Baker	>99
Tetrahydrofuran deuteriert	ICB	99,5
γ -Thiobutyrolacton	Aldrich	>98
Thiophosphorylchlorid	Riedel-de-Haen	-
Bidestilliertes Wasser	Merck	

- Tetrahydrofuran wurde über Natrium getrocknet und anschließend unter Argonatmosphäre abdestilliert.
- Dichlormethan wurde nach Trocknung über Lithiumaluminiumhydrid in einer Argonatmosphäre abdestilliert.
- Diethylether wurde ebenfalls über Natrium getrocknet und unter Argonatmosphäre abdestilliert.

- Dust Off Firma Falcon Inc.
Difluoroethan (als Pressluftersatz verwendet)

6.2 Verwendete Substrate

- Kohlenstoff-beschichtete Kupergrids

Firma Plano
300 mesh

- Siliziumdioxid-beschichtete Kupfergrids

Firma Plano
300 mesh

- Glas-Substrate (Deckgläser)

Fa. Marienfeld
Größe 8x8 mm
 $R_a \sim 0,2$ nm (Oberflächenrauheit)

- Silizium-Wafer

Firma Silchem Freiberg
Größe 9x9 mm
Typ n/As Orientierung [111]
 $\rho = 0,0033 \Omega \cdot \text{cm}$ spez. Widerstand
 $d = 375 \mu\text{m}$.
 $R_a \sim 0,5$ nm

6.3 Geräteliste

- **NMR-Spektroskopie:** alle aufgeführten Geräte sind von der Firma Bruker

¹H-NMR: DPX 300, AC 250, AC 200

³¹P-NMR: DPX 300, AC 250, AC 200, AC 80

¹³C-NMR: DPX 300, AC 250, AC 200AC

- **AFM:** NanoScope IIIa, Digital Instruments, Metrology Group

Betriebsmodus: Tapping Mode

Scangeschwindigkeit: 1-2 Hz

Meßpunkte pro Bild: 512x512

Siliziumcantilever: Fa. Nanoprobe

Resonanzfrequenzen: 270-320 kHz

Spitzenradius: < 20 nm (Werksangaben)

- **TEM:** Philips CM 200 FEG

Spannung: 200 kV

- **REM:** Philips XL 30 FEG

Spannung: 30 kV

Tiefenschärfe: 0,003 mm – 1 mm

Auflösung: 3 – 6 nm

Feldemission

- **Spin Coater:** Speedline Technologies Indianapolis

Spin Coater Model P6700

- **Zentrifuge:** JOUAN MR 1822

max. Umdrehung : 11500 U/min

max. Beladung: 0,6 kg

7 Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie
DMSO	Dimehtylsulfoxid
DNS	Desoxyribonucleinsäure
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
EDX	Energie dispersiv X-ray analysis, Energiedispersive Röntgenanalyse, analyse dispersive de rayons x
EXAFS	extended x-ray absorption fine structures
FFT	Fast fourier transformation, Fouriertransformation, transformation de fourier
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite
LB	Langmuir-Blodgett
LED	Light emitting diode
LM	Lichtmikroskopie, Microscopie optique
Me	Methyl
MRI	Magnetresonanzimaging-Verfahren
NMR	Kernresonanzspektroskopie, Nuclear Magnetic Resonance
NH ₂	Amin
PAMAM	Poly(amidoamin)
PEI	Poly(ethylenimin)
PET	Poly(ethylen)
Ph	Phenyl
PPE	Poly(paraphenylenethinylen)
PPh ₃	Triphenylphosphan
PSCl ₂	Dichloro(1-methylhydrazino)thiophosphan
QSE	Größenquantisierungseffekt, Quantum Size Effect
R _a	arithmetische Mittenrauheit
REM	Rasterelektronenmikroskopie, Microscopie de balayage
SAM	Self-assembled mono-layer, monocouche auto-assemblée
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
XPS	Röntgeninduzierte Photonenspektroskopie
XD	X-dimensional

Zur Nomenklatur des Liganden $T_8\text{-OSS-(CH}_2)_3\text{SH}$ des silsesquioxan-stabilisierten Au_{55} -Clusters:

$T_8\text{-OSS-(CH}_2)_3\text{SH}$: T bezeichnet die Anzahl an $\text{R-SiO}_{3/2}$ -Einheiten (hier acht), wobei R in diesem Fall ein Cyclopentyl-Rest ist, OSS steht für **O**rgano-**S**ilsesquioxane. Das hier verwendete Produkt trägt weiterhin eine Mercaptopropyl-Gruppe $\text{-(CH}_2)_3\text{SH}$ als Verbindungsglied zum Goldkern.

NMR-Spektroskopie

δ	chemische Verschiebung
ppm	parts per million
J	Kopplungskonstante
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$	Protonenresonanz-entkoppeltes ^{13}C -Spektrum
$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	Protonenresonanz-entkoppeltes ^{31}P -Spektrum
s	Singulett
bs	breites Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschliesslich Tabellen und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass alle experimentellen Arbeiten in der Zeit von Oktober 2000 bis Februar 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen und dem LLC des CNRS an der Université Paul Sabatier Toulouse mit Unterstützung der genannten Personen durchgeführt wurden; diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie abgesehen von der unten angegebenen Teilpublikation noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

- Zur Wahrung der Priorität sind Teile dieser Arbeit bereits publiziert worden. Außerdem wurde durch die Publikation den französischen Promotionsvoraussetzungen Folge geleistet.

„Monolayers of a Fourth-Generation Thiol-Terminated Dendrimer”

E. Emmrich, S. Franzka, G. Schmid, *Nanoletters*, **2002**, 2, 1239- 1242.

Curriculum **Vitae**

Persönliche Daten

Geburtsdatum/ -ort:	03.02.1975 in Essen
Familienstand:	unverheiratet
Nationalität:	deutsch

Schulischer Werdegang

1981 – 1985	Besuch der Meisenburg Grundschule Essen
1985 – 1994	Besuch des Goethe Gymnasiums Essen
05/1994	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Akademischer Werdegang

10/1994 – 01/1997	Grundstudium im Fachbereich Chemie der Universität Essen
02/1997	Vordiplom im Fachbereich Chemie der Universität Essen
10/1996 – 11/1999	Hauptstudium im Fach Chemie der Universität Essen
08/2000	Diplom im Fachbereich Chemie der Universität Essen „Synthese von funktionalisierten Dendrimeren und ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Goldclustern“
10/2000 – 02/2004	Deutsch-französische Doktorarbeit an der Universität Essen und dem Laboratoire de Chimie de Coordination/CNRS, Toulouse, Frankreich. „Zur Wechselwirkung dendritischer, Thiol-funktionalisierter Monolagen mit Goldnanopartikeln“

Auslandsaufenthalte

02/1998 - 09/1998	Vertiefungspraktikum im „Laboratoire de Chimie de Coordination“ (LCC–CNRS) an der Université Louis Pasteur, Strasbourg, Frankreich
01/2000 – 04/2000	Im Rahmen der Diplomarbeit Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe von Dr. J.-P. Majoral, LCC-CNRS, Toulouse
10/2000 – 12/2003	Mehrmalige Forschungsaufenthalte aufgrund der Kooperation im Rahmen der dt.-frz. Doktorarbeit in der Gruppe von Dr. J.-P. Majoral, LCC-CNRS, Toulouse

Résumé

Eva

Emmrich

L'objectif de la thèse était d'étudier le comportement de monocouches de clusters déposées sur des substrats couverts de dendrimères. Pour cela, on commence par préparer des monocouches fermées de dendrimères sur des supports solides. La deuxième étape consiste à déposer des monocouches de clusters et à examiner leur comportement vis-à-vis du support.

Plusieurs techniques ont été appliquées pour la formation des monocouches de dendrimères : système biphasique, technique de Langmuir-Blodgett, technique de « l'écluse », dépôt par centrifugation.

La technique de « l'écluse » consiste à abaisser un film présent à la surface de l'eau pour le déposer sur un substrat. Sur des supports de silicium, il a été possible par cette technique de déposer des monocouches de dendrimères avec une épaisseur de couche de 2,5 nm qui sont fermées à 99 %. Le dépôt de la solution de cluster sur une couche de dendrimères sous l'eau et non pas à la surface de l'eau (pour prolonger le temps de réaction) devrait produire des monocouches de clusters. La formation de microcristallites a été observée à la périphérie des échantillons. Ces cristaux contenant de l'or possèdent une géométrie de type dodécaèdre de losange. Ils ont pu être visualisés et caractérisés par TEM, SEM, XPS et AFM. Les microcristallites ont pu être synthétisés également en l'absence de dendrimères par une technique de cristallisation classique et les cristallites obtenus présentaient les mêmes propriétés que ceux obtenus en présence de dendrimères. Les dendrimères n'ont donc pas d'influence sur la formation des microcristallites. En ce qui concerne la partie centrale de l'échantillon, en grattant sa surface avec la pointe d'AFM on a pu détecter la présence d'or par analyse dispersive de rayons x dans les amas créés sur les bords de la zone qui a été grattée. L'épaisseur de la couche de dendrimères a été déterminée à 2,7 nm, ce qui laisse penser à la présence de clusters dans cette couche. Les échantillons souffrent de vieillissement. Après quelques jours il se forme des petites particules contenant de l'or appelées nanocristallites.

D'autre part, il a été possible de préparer une monocouche de dendrimères sous atmosphère inerte par dépôt par centrifugation. Cette couche de dendrimères a été capable de greffer pour la première fois une monocouche de clusters désordonnée mais fermée par un processus d'auto-assemblage. Le stockage de ce système de couches sous des conditions atmosphériques (en présence d'air et d'humidité) conduit à la formation de nanocristallites grâce aux traces de dichlorométhane restant dans les cavités des dendrimères. Leur formation peut être évitée par stockage des surfaces sous atmosphère inerte. Il est évident que la couche de dendrimères joue un rôle dans la formation des nanocristallites mais celui-ci n'a pu être défini jusqu'à présent.

Mots Clés

cluster d'or $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$

microcristallites

AFM

dépôt par centrifugation

dendrimères à extrémité thiol

auto-assemblage

vieillissement

mono-couches